

Chemisches Zentralblatt.

1926 Band II.

Nr. 25.

22. Dezember.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

C. J. Monroe und **W. D. Turner**, *Ein neues periodisches System der Elemente*. Es werden ein Raummodell u. 2 auf die Ebene projizierte Anordnungen des period. Systems eingehend diskutiert, die den neuen Ergebnissen auf dem Gebiete der Atomstruktur besser Rechnung tragen sollen. (Journ. Chem. Education **3**. 1058 bis 1065.)

GROSSMANN.

Francesco Giordani, *Über die Theorie der Geschwindigkeit chemischer Reaktionen*. Rein theoretisch. (Rendiconto Accad. Scienze Fisiche e Mat. [Napoli] **[3]** **32**. 70 bis 82. Neapel.)

GOTTFRIED.

M. S. Burr, *Vorläufige Mitteilung über die Bildung von Solvaten*. Vf. bestimmen die Löslichkeit von 2,4-Dinitrotoluol in 84,5—95% wss. H_2SO_4 -Lsgg. bei 20° u. 70°. Das Lösungsm. wird als ein Gemisch von H_2SO_4 u. $H_2SO_4 \cdot H_2O$ angesehen, dann ergibt sich für die Löslichkeit S_c bei der Konz. c der freien Säure die Gleichung: $S_c = \sigma \cdot e^{k \cdot c}$, wobei von den Konstanten σ u. k nur σ wesentlich von der Temp. abhängig ist. Dieselbe Gleichung wird (mit anderen Konstanten) auch für 2,4-Dinitrophenol bei 20 u. 40°, für 1,3-Dinitrobenzol u. für 2,3,4-Trinitrotoluol bei 20° u. für 2,4,6-Trinitrotoluol bei 30, 50, 70 u. 85° erhalten. Für die Substanzen, für die Messungen bei verschiedenen Temp. vorliegen, ist die Löslichkeit bei der absol. Temp. T durch die Gleichung: $S_{cT} = \gamma e^{0,0226T + kc}$ gegeben, wo γ u. k für die gel. Substanz charakterist. Konstanten sind. — Vf. nimmt eine kontinuierliche Reihe von Solvaten im Gleichgewicht mit den freien gel. Stoffen an. (Proc. Leeds Philosophical Literary Soc. Scient. Sect. **1**. 74—80. Physic. Chem. Dep., Univ. of Leeds.)

LESZYNSKI.

A₁. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

Enos E. Witmer, *Die Rotationsenergie des mehratomigen Moleküls als eine explizite Funktion der Quantenzahlen*. Mathemat. Ausführungen über die Abhängigkeit der Trägheitsmomente u. Rotationsenergien von den Quantenzahlen der Einzelmoleküle. (Proc. National Acad. Sc. Washington **12**. 602—08. Harvard, Univ.) FKBG.

G. F. Brett und **R. Whiddington**, *Der Durchgang von Elektronen durch kleine Öffnungen*. Durch Aufnahme eines magnet. Spektrums wird der Geschwindigkeitsverlust von 100 Voltelektronen beim Durchgang durch kleine Öffnungen gemessen. Es wird ein Spektrum von wohldefinierten Linien u. Banden erhalten. Die Banden sind meistens, wenn nicht immer, auf ein schlechtes Vakuum zurückzuführen. Die der vollen Energie eV entsprechende Linie ist schwach; die stärkste Linie entspricht einer Energie $e(V - V_1)$, wo $V_1 = 11$ Volt ist. Eine einwandfreie Erklärung der Verss. ist noch nicht möglich. (Proc. Leeds Philosophical Literary Soc. Scient. Sect. **1**. 65—69. Physics Lab., Univ. of Leeds.)

LESZYNSKI.

F. M. Penning, *Über die Wahrscheinlichkeit der Ionisation bei Stößen zwischen Elektronen und Atomen*. Vf. diskutiert die Ergebnisse von COMPTON u. VAN VOORHIS (Physical Review **[2]** **26**. 436; C. 1926. I. 583). Die Wahrscheinlichkeit der Ionisation wird aus dem experimentell erhaltenen Wert für die freie Weglänge der Elektronen berechnet. Wird diese Wahrscheinlichkeit als Funktion von V/V_i (wo $V =$ Elektronengeschwindigkeit in V., $V_i =$ Ionisationspotential) aufgetragen, so ergibt sich eine Kurve, die innerhalb der Versuchsfehler die Werte für Ar, He, H_2 u. N_2 darstellt. —

Die Messungen von TOWNSEND (Journ. Franklin. Inst. 200. 563; C. 1926. I. 1102) über die Ionisation durch Zusammenstöße negativer Ionen, werden diskutiert u. graph. dargestellt. (Physica 6. 290—97. Eindhoven, Physikal. Laborat. der Philips Glühlampenfabriken.)

K. WOLF.

George B. Kistiakowsky, *Die Ionisierungspotentiale von Stickstoff und Wasserstoff an Eisen und anderen Metallen*. Vff. beschreibt einen App., mittels dessen es möglich ist, die Entstehung positiver Ionen aus, an Metallen adsorbiertem N_2 u. H_2 bei Elektronenbombardement der letzteren in Abhängigkeit von der beschleunigenden Spannung zu verfolgen u. damit Rückschlüsse auf die Zustandsform der adsorbierten Gase zu ziehen. Es zeigt sich, daß an Fe (NH_3 -Kontakt), Ni, Cu u. Pt die positive Ionisierung bei 11 u. 13 V einsetzt. Für die verschiedenen Metalle weichen diese Werte ein wenig voneinander ab, ohne daß jedoch die Differenzen die Fehlergrenzen überschreiten. Spezielle Verss. lassen vermuten, daß die Ionisierung bei 11 V dem am Metall adsorbierten N_2 , die bei 13 V dem adsorbierten H_2 zuzuschreiben ist. Theoret. wird gezeigt, daß die Ionisierung bei 11 V höchstwahrscheinlich nicht dem molekularen N_2 , sondern angeregtem N_2 oder einem N-Atom zuzuschreiben ist. Vf. nimmt zu der Unters. von WOLFENDEN (Proc. Royal Soc. London Serie A 110. 464; C. 1926. I. 2428) krit. Stellung u. stellt fest, daß dessen Resultate mit den seinigen in Einklang stehen. (Journ. Physical Chem. 30. 1356—63. Princeton, Univ.)

S. Goudsmit und **G. E. Uhlenbeck**, *Über das rotierende Elektron und die Struktur der Spektren*. (Vgl. UHLENBECK u. GOUDSMIT, Nature 117. 264; C. 1926. I. 2650). Vff. teilen die Schwierigkeiten u. Widersprüche in der Theorie der Spektren u. des Atombaus ein in zwei Gruppen: 1. die, wobei die halbempir. gefundenen formalen Regeln für die Struktur u. Eigenschaften der Spektren dem Korrespondenzprinzip u. den Vorstellungen über den Atombau widersprechen, 2. die, woraus sich ergibt, daß die benutzten Quantenregeln nicht richtig sind. Die unter 1. genannten Schwierigkeiten sind durch die Einführung der Hypothese des rotierenden Elektrons behoben. Es wird eine Übersicht der Änderungen gegeben, die diese Hypothese in unseren Vorstellungen über den Atombau u. die Struktur der Spektren hervorruft. (Physica 6. 273—90. Leiden, Inst. f. theoret. Physik.)

K. WOLF.

Satyendra Ray, *Über die Verwandlung eines Linienspektrums in ein kontinuierliches Spektrum bei Durchgang durch eine Absorptionslösung von gewissen kritischen Dichten*. Die Theorie des Vfs. geht davon aus, daß die Lichtgeschwindigkeit nicht von der Amplitude unabhängig sein kann, u. führt zu der Vorstellung, daß die Entstehung einer Farbe beim Durchgang von weißem Licht durch ein Dispersionsmedium durch Resonanz der materiellen Partikeln des Mediums mit den Ätherschwingungen verursacht wird, wobei sich Amplitude u. damit Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Ätherschwingungen ändert. Zur experimentellen Prüfung wird ein Ne-Spektrum nach Durchgang des Lichts durch *Rhodamin*sgg. verschiedener DD. aufgenommen. Bei bestimmten Konz. der Absorptionslg. ergaben sich Linienverschiebungen u. bei 4 von 36 Filmen sogar ein Übergang des Linienspektrums in ein kontinuierliches. Unter den Verschiebungen sind auch solche ins Gebiet kürzerer Wellenlängen beobachtet worden. (Physikal. Ztschr. 27. 627—30.)

LESZYNSKI.

Adolfo T. Williams, *Über die Additionsspektralserien nach Hicks*. Vf. berechnet die Wellenlängen der inversen Serien für die Spektren verschiedener Metalle u. vergleicht sie mit experimentellen Daten. Er schließt aus dem Befund, daß den inversen Serien keine physikal. Bedeutung zukommt, u. daß es sich nur um Koinzidenz von Zahlenwerten handelt. (Contrib. Estudio de las Ciencias Fis. y Mat. La Plata 3. 451 bis 487.)

R. K. MÜLLER.

Torahiko Terada und **Ukitiro Nakaya**, *Vorläufige Mitteilung über die Form und Struktur langer Funken*. Vff. photographieren Funken in Luft, O_2 , N_2 , H_2 u. Leuchtgas bei Variation der Funkenstrecke, der Kapazität des Kondensators u. des Wider-

standes des Stromkreises. Die bei den einzelnen Gasen beobachteten Verschiedenheiten lassen sich durch verschiedene Beeinflussung der Potentialdifferenz deuten. Bei Funkenstrecken > 5 cm besteht der Funken aus aufeinanderfolgenden gebrochenen Ästen. Die Raumwinkel zwischen diesen einzelnen Ästen werden durch gleichzeitige Aufnahmen aus zwei senkrecht zueinander stehenden Richtungen ermittelt. Aus den Ergebnissen schließen Vff. auf eine Heterogenität der Leitfähigkeit, die eine Verteilung mit gewissen statist. Regelmäßigkeiten aufweist. (Proc. Imp. Acad. Tokyo 2. 258—60. Inst. of Physic. and Chem. Res.) LESZYNSKI.

Hantaro Nagaoka und Tetsugoro Futagami, *Linien von Umwandlungsprodukten des Urans und Thoriums in den Spektren dieser Elemente*. Beim Durchgang von hochgespanntem Wechselstrom durch Glaspulver, das von Röhren stammt, in die vor 1—2 Jahren *Emanation* gefüllt war, lassen sich nach der Methode von NAGAOKA, FUTAGAMI u. OBATA (vgl. S. 2531) Linien des *Ra D*, *E* u. *F* nachweisen. — Die *Umwandlungsprodd. des U u. Th* lassen sich durch Analyse der in den Tabellen von EXNER u. HASCHER angegebenen Linien des U u. Th nachweisen. Da die Spektren des Ra, RaEm, Po, Bi, Pb u. Tl bekannt sind, lassen sich zahlreiche Funken- u. Bogenlinien von Isotopen der genannten Elemente feststellen. (Proc. Imp. Acad. Tokyo 2. 318 bis 323.) LESZYNSKI.

Hantaro Nagaoka und Tetsugoro Futagami, *Heliumlinien in den Spektren des Urans und Thoriums*. (Vgl. vorst. Ref.) Vff. geben in Tabellen die He-Linien in den Spektren des U u. Th. In allen Serien finden sich vereinzelte Lücken. Es werden dagegen, insbesondere beim U, einzelne bisher nur berechnete, im He-Spektrum noch nicht beobachtete Kombinationslinien gefunden; dies ist verständlich, da die Linien von eingeschlossenem He u. von α -Teilchen emittiert werden, also andere Anregungsbedingungen vorliegen als in Geißleröhren. (Proc. Imp. Acad. Tokyo 2. 324—27.) LE.

O. Weigel, *Der photochemische Zerfall des Realgars*. Nach älteren Beobachtungen zerfällt Realgar durch Lichteinw. unter B. von As_2O_3 , As_2S_3 sowie As_4S_3 u. zeigt lichtelektr. Leitfähigkeit. Es wurden nun, um einen etwaigen Zusammenhang aufzuklären, Messungen an Präparaten aus einem 3,5 cm langen Krystall von Felsöbanya angestellt. Derselbe hatte die D_{49}^{λ} 3,474. Es wurde die Lichtbrechung für verschiedene Wellenlängen festgestellt u. der Absorptions- bzw. der Extinktionskoeffizient bestimmt. Die lichtelektr. Leitfähigkeit wurde durch die Aufladezeiten eines Wulfschen Quarzfaden-elektrometers auf 1 V unter Zwischenschaltung eines Krystalls durch die 220 Voltleitung bestimmt. Das rechtwinklige Präparat wurde $\parallel \alpha, \beta, \gamma$ geschliffen u. senkrecht zu β durch eine 50-kerzige Wo-Drahtlampe bestrahlt. Darst. der Meßergebnisse in einer Tabelle. Bereits bei 720 $m\mu$ ist die lichtelektr. Leitfähigkeit merklich, sie steigt dann sehr rasch an. Der photochem. Zerfall ist stark von der Wellenlänge des auffallenden Lichts abhängig. Die Summe der Prodd. aus dem 10-fachen Betrag der Durchlässigkeit der Gläser, dem Energiebetrag des Sonnenlichts an der Erdoberfläche u. dem Wert L der lichtelektr. Erregbarkeit im Bereich von 470—610 $m\mu$ mit je 10 $m\mu$ Abstand ergaben nicht nur eine vollkommen gleiche Ordnung der Gläser betreffs der durch sie bewirkten Stärke des Zerfalls, sondern stehen auch in einem der Zerfallstärke entsprechenden Verhältnis. Dadurch erlangt die Annahme des Zusammenhangs des photochem. Zerfalls mit den lichtelektr. Erscheinungen „eine an Gewißheit grenzende Wahrscheinlichkeit“. (Tscherm. Min. u. petrogr. Mitt. 38. 288—308. 1925. Festband Fr. Becke. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A. 1926. II. 175—78. Ref. K. SPANGENBERG.) ENSZLIN.

H. S. Patterson und R. Whytlaw Gray, *Photophoresis*. Vff. wiederholen die die *Photophoreseverss*. EHRENHAFTS (Ann. der Physik [4] 56. 81; C. 1918. II. 592) in veränderter Versuchsanordnung. Das Licht einer Bogenlampe wird in der Mitte eines 1 l-Gefäßes gesammelt, in dem die zu untersuchende Substanz mit bloßem Auge oder mit einem Mikroskop von geringem Auflösungsvermögen beobachtet wird. In

einzelnen Fällen wird die Substanz als Rauch eingeblasen, meist genügt ein Aufwirbeln der feinverteilten festen Stoffe. An CaF_2 , CaSO_4 , Sb_2O_3 , Smalte, MgO , an Öl- u. Wasserteilchen war keine Photophoresis zu beobachten; die stärksten Effekte wurden an *Lampenruß*, *Graphit*, *Eisenspänen*, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, *Brillantgrün* u. *Methylenblau* erhalten, noch deutlich beobachtbare Effekte an *Cu*, Cr_2O_3 , BaCl_2 , $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, *Jod*, *Schwefel* u. *Selen*. Das wichtigste Ergebnis ist, daß in den meisten Fällen gleichzeitig positive u. negative Photophoresis gefunden wurde, niemals negative ohne positive. Obwohl die Verss. der Vff. mit denen EHRENHARTS nicht direkt vergleichbar sind, da die von den Vff. untersuchten Teilchen wahrscheinlich größer u. sicher nicht von regelmäßiger Oberfläche sind, muß wohl die Annahme spezif. lichtpositiver u. lichtnegativer Substanzen fallen gelassen werden. Am stärksten ist der Effekt an stark gefärbten Teilchen. Die Struktur ist ohne Einfluß (Ruß, Graphit). Ein Übergang von positiver zu negativer Photophoresis oder umgekehrt ist selten (2—3%). Am Brennpunkt des Lichts wurde ein Abbiegen der Teilchen beobachtet, das in der ursprünglichen Anordnung nicht zu verfolgen war, da die Teilchen aus dem Gebiet des Lichtstrahls herausfielen. Durch Verwendung zweier gekreuzter Lichtstrahlen mit nahe beieinander liegenden Brennpunkten konnte festgestellt werden, daß bei diesem Abbiegen kein Wechsel des Vorzeichens auftritt. — Gegen die Erklärung des Effekts durch asymm. Verdampfung oder asymm. Austreiben eingeschlossener Gase sprechen die Verss. an kugelförmigen Teilchen von EHRENHART. Obwohl eine Wechselwrg. zwischen Teilchen u. umgebendem Medium wahrscheinlich ist, muß wohl auch die Erklärung der negativen Photophoresis als Radiometereffekt aufgegeben werden. (Proc. Leeds Philosophical Literary Soc. Scient. Sect. 1. 70—73. Chem. Lab., Univ. of Leeds.)

LESZYNSKI.

R. de Malleman, *Molekulartheorie der magnetischen Drehung. Berechnung der Verdetschen Konstante.* Ausführliche Wiedergabe früherer Veröffentlichungen (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 1139. 182. 1534. 183. 33; C. 1926. I. 2885. II. 985. 1380). (Journ. de Physique et le Radium [6] 7. 295—315.)

BIKERMAN.

G. Balasse, *Studium der Lumineszenz von Kaliumdampf bei der Entladung ohne Elektroden.* Nach einer eingehenden Besprechung der App. wird das Verh. des K-Lumineszenzlichtes, das durch elektr. Entladung ohne Elektroden, nur mit Hilfe eines Solenoids, angeregt wird, bei steigenden Temp. beschrieben. Bei 180° beginnt die Lumineszenzerscheinung stabil zu werden, sie leuchtet mit violetterem Lichte. Mit zunehmender Temp. wird das Leuchten intensiver u. nimmt eine etwas gelbliche Farbe an, die bei einer Temp. von 280° auftritt. Bis zu 310° wird das Leuchten stets gelber, u. es dehnt sich von der Mitte bis zu den Enden hin aus. Bei 350° verschwindet die Lumineszenz. Eine Vermehrung der Spannung bewirkt ein früheres Auftreten der gelben Farbe, die nach Ansicht des Vf. bereits zu Anfang neben dem violetten Leuchten besteht. Mit Hilfe eines Quarzspektrographen werden die Leuchterscheinungen bei verschiedenen Temp. aufgenommen, u. die Ergebnisse in Tabellen zusammengestellt. Die gelbe Entladung weist das Bogenspektrum des K auf u. scheint vor allem die Strahlen, die zum Sekundärspektrum gehören, auszusenden. Das violette Lumineszenzlicht ähnelt dem des Funkenspektrums. Viele Linien konnten in Übereinstimmung mit Arbeiten anderer Forscher gefunden werden. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences [5] 12. 193—201. Brüssel, Univ.)

HAASE.

Herbert E. Ives, *Photoelektrische Eigenschaften dünner Häute der Alkalimetalle. II. Erscheinungen bei hohen Temperaturen.* (I. vgl. Astrophys. Journ. 60. 209; C. 1925. I. 822; vgl. auch Astrophys. Journ. 62. 309; C. 1926. I. 3302.) Vf. erhitzt einen dünnen Pt-Streifen in Cs-Atmosphäre elektr. auf verschiedene Temp. (bis zur Weißglut) u. bestimmt die photoelektr. u. thermion. Emission. Die Belichtung erfolgt in der Weise, daß das Bild eines W-Fadens direkt auf dem Pt-Streifen abgebildet wird. Die Temp. wird pyrometr. bestimmt. Der Thermionen- u. der Photoelektronen-

strom, die, wenn durch Kühlen der Wände der Cs-Druck niedrig gehalten wird, von gleicher Größenordnung sind, steigen beide mit der Temp. bis zu einem scharfen Maximum (bei ca. 800 bzw. 750° absol.) u. fallen dann bis zu verschwindenden Werten (bei 1500 bzw. 1000° absol.). Aus der relativen Größe der Ströme ist zu entnehmen, daß die Thermionenemission nicht durch einen inneren photoelektr. Effekt bedingt sein kann. (Astrophys. Journ. **64**. 128—35. New York, Bell Teleph. Lab.) LE.

Pierre Auger, *Der komplexe photoelektrische Effekt*. Kurze Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences u. Journ. de Physique et le Radium vgl. C. **1925**. I. 1385. **1926**. I. 585. 3300. Nachzutragen ist: Die Auffassung der tertiären Elektronenstrahlen, als bei der Umgruppierung des ionisierten Atoms emittierter Elektronen, deren Energie aus der intraatomaren Energie stammt, gründet sich auf die folgenden empir. Regeln: 1. Der tertiäre u. der sekundäre Strahl gehen aus einem u. demselben Punkt aus. 2. Während die Reichweite des sekundären Strahles mit der Frequenz der erregenden Röntgenstrahlen zunimmt, ist die Reichweite der tertiären davon unabhängig. War das sekundäre Elektron aus der K-Schale ausgeschleudert, so ist die kinet. Energie des tertiären $h\nu_K - 2h\nu_L$. 3. Die Richtung des tertiären Strahls ist von der des sekundären auscheinend unabhängig. 4. Der tertiäre Strahl begleitet den sekundären nicht immer; er fehlt um so öfterer, je höher das At.-Gew. des Gases ist. — Der unmittelbare Übergang der period. erregenden Energie in die kinet. Energie erklärt die Ergebnisse von BARKLA (Philos. Transact. Roy. Soc. London **217**. 315 [1918]) u. von DE BROGLIE u. THIBAUT (C. r. d. l'Acad. des sciences **180**. 179; C. **1925**. I. 1844). — Die Rolle des Phänomens in der Radioaktivität u. bei der opt. Fluorescenz wird am Schluß erörtert. (Ann. de Physique [10] **6**. 183—253. Paris, Sorbonne.) BIKERMAN.

A₂. Elektrochemie. Thermochemie.

Hantaro Nagaoka, **Tetsugoro Futagami** und **Toshio Machida**, *Elektrische Explosion von Drähten und Fäden*. In der von ANDERSON (Astrophys. Journ. **51**. 37; C. **1923**. I. 26) benutzten Vers.-Anordnung unter Verwendung eines auf 40000 Volt geladenen Kondensators von 1,7 Mikrofarad Kapazität werden *Metalldrähte* u. mit KNO_3 , $NaCl$ u. $CuSO_4$ getränkte *Baumwollfäden* elektr. zur Zerstäubung gebracht. Vff. geben Momentaufnahmen von den hierbei auftretenden Lichterscheinungen. (Proc. Imp. Acad. Tokyo **2**. 328—31.) LESZYNSKI.

Jacob Ellis Rosenberg und **Gebhard Stegeman**, *Die Ionenadsorption durch metallisches Quecksilber*. Der Vers., das Sulfation durch Elektrotitration mit Hilfe einer Bleielektrode u. einer Bleisalzlg. zu bestimmen, scheiterte zum größten Teile an der Inkonstanz des Potentials, u. dessen Abhängigkeit von verschiedenen äußeren Einflüssen, wie Rühren u. Lage der Elektrode in der Lsg. Die Erscheinungen wurden auf Absorptionsvorgänge, die sich an der Pb-Elektrode abspielen, zurückgeführt. Um die Verhältnisse an eindeutigeren Medien zu untersuchen, wurde die *Quecksilbertropfelektrode* benutzt, u. ihr Potential unter den verschiedensten Umständen gemessen. Zunächst wurde eine starke Abhängigkeit des Potentials von der Strömungsgeschwindigkeit gefunden, u. zwar je schneller die Strömungsgeschwindigkeit wird, um so positiver wird das Potential gegenüber der $1/10$ -n. Kalomelektrode. Noch auffälliger werden die Ergebnisse, wenn man die Messung erst vornimmt, nachdem bereits der Hg-Strom eine größere Zeit lang durch die Fl. hindurchgegangen ist. Das Ansteigen des Potentials ist in diesem Falle steiler. Es konnte ferner beobachtet werden, daß je kürzer der Weg des Hg in der Fl. ist, um so weniger negativ ist das Potential der Tropfelektrode gegenüber der Kalomelektrode. Das maximale Potential der Kombination Hg (ruhend)— $1/10$ -n. KCl — Hg_2Cl_2 —Hg (fließend) beträgt nach Messungen des Vf. 0,53 Volt. Aus diesen Beobachtungen schließt Vf., daß Hg-Ionen von der Hg-Oberfläche absorbiert werden, u. daß es eine gewisse Zeitspanne dauert, bis diese Absorption ihren maximalen Wert erlangt hat. Das einzelne

Elektrodenpotential der Hg-Elektrode hängt nur von der Konz. der Hg-Ionen an der Oberfläche ab, u. nicht von der Konz. der Lsg., zwar bestimmt die Konz. der Lsg. auch indirekt die Konz. der Ionen auf der Oberfläche, doch ist die Gesamtmenge der Lsg. ohne Einfluß. Die Potentialunterschiede, die zwischen der ruhenden u. der fließenden Elektrode bestehen, sind einerseits von der Geschwindigkeit der Absorption u. der damit verbundenen geringeren Ionenkonz. auf der Oberfläche der fließenden Elektrode zurückzuführen. Das Potential der fließenden Elektrode ist daher weniger positiv. — Vf. bringt zum Schluß diese Absorptionsvorgänge mit der Erscheinung der Überspannung zusammen. (Journ. Physical Chem. 30. 1306—15. Pittsburg, Univ.) HAASE.

Robert Müller, *Studien zum elektrochemischen Verhalten des Aluminiums*. I. Mit **Griengl** und **Wittmann** untersucht Vf. die Leitfähigkeit von $AlBr_3$ in wasserfreiem Pyridin u. Benzonitril. Zur Messung der hohen Widerstände wurde eine von Ulich (Ztschr. f. physik. Ch. 115. 377; C. 1925. II. 583) angegebene Anordnung in Verb. mit einer Röhrenverstärkungsanlage verwendet, die die einwandfreie Messung bis zu Widerständen von einer halben Million Ω gestattet. — Die Messung des molaren Leitvermögens von $AlBr_3$ in Pyridin erstreckte sich von der bei 25° gesätt. Lsg. (1 Mol. in 123 l) bis zu Verd. von 100000 l. Die Λ v-Kurve durchläuft zwei Minima, eins bei etwa 1000 u. das zweite bei etwa 10000. Von 10000 an aufwärts erfolgt der Anstieg zum Grenzwert, der im Mittel bei 62,5 liegen dürfte, annähernd linear. Ferner wurde die Änderung der Leitfähigkeit mit der Temp. mit einer gesätt. Lsg. von $AlBr_3$ in Pyridin zwischen —9° bis 80° untersucht. Im Temperaturgebiet über 42° wird die Zunahme der Leitfähigkeit linear, der Temperaturkoeffizient des Leitvermögens beträgt in diesem Gebiet —3,165. — Die Leitfähigkeitswerte von $AlBr_3$ in Benzonitril wurden bei 25° von der gesätt. Lsg. (1 Mol $AlBr_3$ in 1,253 l) bis zu Verdünnungen von 30000 l gemessen. Die Kurve durchläuft ebenfalls ein Minimum (bei 350 l). Bis zu 64 l steigt die Kurve linear an; über 64 l fällt das Leitvermögen, um von 6000 l an wieder linear anzusteigen. Durch Extrapolation ergibt sich ein Grenzwert von 72,5 im Mittel. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 156. 56—64.) GOTTFRIED.

Robert Müller, *Studien zum elektrochemischen Verhalten des Aluminiums*. II. Das Potential der Aluminiumelektrode in einer Lösung von Aluminiumbromid in wasserfreiem Pyridin und die Lösungsgleichgewichte Pyridin-Aluminiumbromid. (I. vgl. vorst. Ref.) Vf. untersucht die Potentialverhältnisse des Al u. Al-Amalgams in Lsgg. von $AlBr_3$ in Pyridin u. Benzonitril. Als konstante Bezugslektrode wurde eine Ag-Elektrode benutzt, die in 0,1-n. Lsg. von $AgNO_3$ in Pyridin tauchte. In 100 cem Pyridinlsg. waren 0,3283 g $AlBr_3$ u. in 100 cem Benzonitrillsg. 24,9 g $AlBr_3$ enthalten. Aus den Verss. ergab sich, daß das Amalgampotential um etwa 0,3—0,33 Volt negativer liegt als das Potential des reinen Al. — Gemeinsam mit **H. Kumpfmüller** wurde die Änderung des Al-Potentials mit der Temp. untersucht u. zwar wurden die Ketten

Al-Amalgam (2% Al)	gesätt. $AlBr_3$ -Lsg. mit Bodenkörper	Pyridin- Ag-Normalelektrode
-----------------------	---	--------------------------------

zwischen —10° u. 80° durchgemessen. Es zeigte sich, daß die EMK. des Al sich mit der Temp. derart ändert, daß eine dreimal retrograde Kurve entsteht. Gemeinsam mit **H. Bauer** wurde das Lösungsgleichgewicht $AlBr_3$ -Pyridin untersucht u. die Löslichkeitskurve auf analyt. Wege bestimmt. Es wurde eine zweimalig retrograde Löslichkeitskurve gefunden, in welchen Gebieten die Lösungswärme also positiv ist. Es fanden sich 5 Umwandlungspunkte. Die Anzahl der Pyridinmoleküle in den Bodenkörpern entspricht den bekannten Hydraten des $AlBr_3$: $AlBr_3 \cdot 3H_2O$, $AlBr_3 \cdot 6H_2O$ u. $2AlBr_3 \cdot 15H_2O$ u. ein bisher nicht bekanntes $2AlBr_3 \cdot 11Pyr$. Ferner wurde im Gebiet über 40° ein noch nicht genau analysierter Bodenkörper war der Zus. $AlBr_3 \cdot 10,8 - 12,7 Pyr$ gefunden. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 156. 65—72. Graz.) GOTTFRIED.

H. Hellmann und H. Zahn, *Über die Dielektrizitätskonstante verdünnter wässriger Elektrolytlösungen*. Nach der Dekrementsmethode der Vff. (S. 869) hatten sich niedrigere Werte für die Erniedrigungen der *DE* im Gebiete *verd. Lsgg.* ergeben, als sie in den letzten neueren Arbeiten angegeben werden (vgl. WALDEN, ULICH u. WERNER, *Ztschr. f. physik. Ch.* 116. 261; C. 1925. II. 1414). Vff. bestätigen ihren Befund nach einer modifizierten Drudeschen Resonanzmethode (WIED. Ann. 61. 466 [1897]). Nach der von WALDEN, ULICH u. WERNER (l. c.) benutzten Methode werden, wenn mit der bei diesen vorhandenen Koppelung zwischen Erreger- u. Resonanzkreis gearbeitet wird, auch die von diesen gefundenen höheren Werte erhalten; wird dagegen die Koppelung loser gemacht, wobei das Thermoelement durch einen Krystalldetektor ersetzt wird, so werden wieder die niedrigen Werte der Vff. bestätigt. Die Ergebnisse von WALDEN, ULICH u. WERNER können durch Rückwrg. des Resonanz- auf den Erregerkreis gedeutet werden. Zusammenfassend kann gesagt werden, daß zwar in *verd. Lsgg.* eine Erniedrigung der *DE* stattfindet, daß diese aber so klein ist, daß ihr Betrag nach der Resonanzmethode nur ganz roh ermittelt werden kann. (Physikal. *Ztschr.* 27. 636—40. Kiel u. Stuttgart.)

LESZYNSKI.

G. W. Hammar, *Vorläufiger Bericht über die magnetischen Suszeptibilitäten einiger Gase*. Vf. zeigt, wie sich die magnet. Suszeptibilität eines Körpers dadurch bestimmen läßt, daß dieser in Stabform im inhomogenen magnet. Feld aufgehängt u. das von ihm ausgeübte Kräftelement gemessen wird. Mittels eines, an einem Torsionsfaden von Quarz aufgehängten Probekörpers gelingt es, die Suszeptibilitäten einiger Gase bei n. Temp. zu bestimmen. Es zeigt sich, daß die Volumensuszeptibilität eines Gases dem Druck, also der Zahl der vorhandenen Moll. direkt proportional ist, was darauf schließen läßt, daß die Suszeptibilität eine Molekulareigenschaft ist. Im Gegensatz zu dem Befund von GLASER (Ann. der Physik [4] 75. 459; C. 1925. I. 626) findet Vf. diese Proportionalität bis zu den niedrigsten Drucken erfüllt; außerdem gelingt es, die Absolutwerte der Suszeptibilitäten sehr exakt für H_2 , N_2 , CO_2 , O_2 u. *Luft* zu bestimmen. (Proc. National Acad. Sc. Washington 12. 594—96.) FRKG.

G. W. Hammar, *Eine mögliche Deutung des „Glaserreffektes“*. An seine Unters. (vgl. vorst. Ref.), in der die von GLASER gefundenen Anomalien der Druckabhängigkeit der magnet. Suszeptibilität von Gasen nicht bestätigt werden konnten, schließt Vf. die Beschreibung eines Vers. mit H_2 an, bei dem eine, den Glaserreffekt zeigende Suszeptibilitätsdruckkurve erhalten wurde. Dies wird auf die Ggw. von Feuchtigkeit im H_2 infolge ungenügender Trocknung u. dadurch bewirkte Absorption einer Wasserschicht am Probekörper zurückgeführt. (Proc. National Acad. Sc. Washington 12. 597—98. California, Inst. of Techn.)

FRANKENBURGER.

Edmund C. Stoner, *Die Atommomente des Ferromagnetismus*. Die Berechnung der Atommomente des Ferromagnetismus führt zu verschiedenen Werten, je nachdem, ob man von der Temp.-Abhängigkeit der Suszeptibilität oberhalb des Curiepunktes oder von der Sättigungsintensität bei tiefen Tempp. ausgeht. Vf. zeigt, daß bei der quantentheoret. Deutung keine Änderung der Konst. angenommen zu werden braucht, wenn man von einzelnen Atomgruppen im festen Zustand ausgeht u. mit den Momenten der Ionen rechnet, die sich aus Messungen paramagnet. Lsgg. u. fester Stoffe ergeben haben. Es werden die Bedingungen erörtert, unter denen Atome oder Ionen, die im freien Zustand ein magnet. Moment aufweisen, im Krystallzustand n. paramagnet. Eigenschaften zeigen. (Proc. Leeds Philosophical Literary Soc. Scient. Sect. 1. 55—64. Physics Lab., Univ. of Leeds.)

LESZYNSKI.

Aug. Huber, *Untersuchungen über den magnetoelektrischen Richteffekt*. Vf. versucht, die nach der Langevinschen Theorie zu erwartende elektr. Richtung paramagnet. Molekeln, die ein elektr. Moment besitzen, in einem Magnetfeld nachzuweisen. In ein Quarzgefäß, das sich zwischen den Polen eines Weißschen Magneten befindet, wird *NO* gebracht, dessen Molekeln elektr. Dipole sind. Senkrecht zum Magnetfeld

befinden sich zu beiden Seiten des Gefäßes Kondensatorplatten, die mit einem Quadrantenelektrometer in Verb. stehen. Eine elektr. Einstellung, die am Elektrometer ablesbar gewesen wäre, war nicht nachzuweisen. In der Anordnung des Vfs. (Magnetfeld: 15000 Gauß, Fläche der Kondensatorplatten: 7,1 qcm, Kapazität des Elektrometers mit Zuleitungen: 300 cm) hätte für den Fall, daß elektr. u. magnet. Moment gleichgerichtet sind, eine Potentialdifferenz von $72 \cdot 10^{-3}$ Volt auftreten müssen. Die Empfindlichkeit des Elektrometers betrug 7—8 Skalenteile pro Millivolt. — Nach der gleichen Methode werden zwischen 300 u. 450° Verss. mit $FeCl_3$ -Dampf ausgeführt, dessen Molekeln wahrscheinlich ein elektr. Moment besitzen. Das mit sorgfältig getrocknetem Fe_2Cl_6 gefüllte Quarzgefäß wird in einem Pt-Ofen zwischen die Pole des Magneten gebracht. Die Temp. wird mit einem Cu-Fe-Thermoelement bestimmt. Der Ofen ist innen mit Messing ausgekleidet, das mit den metall. Abschlüssen der Ofenenden geerdet ist. Auch hier wurde keine elektr. Einstellung festgestellt. — Mit einer magnet. Feldstärke von 10000 Gauß u. einer Elektrometerempfindlichkeit von 20 Skalenteilen pro Millivolt werden weitere Verss. mit fl. NO ausgeführt. Der Erfolg ist wiederum negativ, obwohl infolge der größeren D. u. der geringeren Temp.-Bewegung der Fl. gegenüber dem Gase der erwartete Effekt ein Vielfaches von 70 Millivolt betragen sollte. — Auch an festem NO, Fe_2Cl_6 , $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ u. $K_4Fe(CN)_6$ war keine elektr. Einstellung im Magnetfeld festzustellen. — In einem Brief an DEBYE hat DE HAAS versucht, die negativen Ergebnisse der Verss. mit gasförmigem NO dadurch zu deuten, daß er zwei Arten von NO-Molekeln annahm; bei den einen sollten elektr. u. magnet. Moment unter dem Winkel α , bei den anderen unter dem Winkel $(\pi - \alpha)$ geneigt sein. Diese beiden Molekeln wären spiegelbildlich gleich. Vf. führt aus, daß diese Anschauung vom Standpunkt des heutigen Molekelbegriffs möglich ist. Um zu prüfen, ob im Falle enantiomorph krystallisierter Salze diese beiden Formen vorliegen, werden künstlich erzeugte, tetragonal-trapezodr. Krystalle $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ u. $NiSeO_4 \cdot 6H_2O$ untersucht. Obwohl auch hier der Erfolg negativ ist, spricht dies nicht gegen die von DE HAAS vorgeschlagene Erklärung der NO-Verss., die allerdings durch die weiteren Verss. unwahrscheinlich geworden ist. — Aus dem durchweg negativen Erfolg der Verss. ist zu schließen, daß die magnet. Erregung sich wesentlich von der elektr. unterscheidet, bei der wirklich die Molekeln eingestellt werden. Die ursprüngliche Langevinsche Theorie scheint mit größerer Berechtigung für den Fall der *Paraelektrizität* als für den des *Paramagnetismus* anwendbar zu sein. (Physikal. Ztschr. 27. 619—27. Zürich.)

LESZYNSKI.

G. Tammann und G. Bätz, *Die Schmelzkurve des As_2O_3* . Vff. bestimmen die Koordinaten der Schmelzkurve des oktaedr. As_2O_3 bei verschiedenen Drucken (50, 650, 1090 u. 2105 kg/qcm) durch Aufnahme von p T -Kurven. Aus den gefundenen Daten errechnet sich das Mittel der Volumenänderung beim Schmelzen pro g zu 0,0290. Anschließend werden die Ergebnisse eingehend diskutiert. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 156. 94—98. Göttingen.)

GOTTFRIED.

Franz Simon und Walter Zeidler, *Untersuchungen über die spezifischen Wärmen bei tiefen Temperaturen*. Es werden einige Verbesserungen des Vakuumcalorimeters zur Best. der wahren spezif. Wärmen bei tiefen Temp. angegeben. Die wahren spezif. Wärmen von Natrium, Kalium, Molybdän, Platin, Andalusit, Sillimanit, Disthen werden so bestimmt. Das T^3 -Gesetz wird beim Andalusit bis 31° abs., Sillimanit bis 25° abs., Disthen bis 49° abs., Molybdän bis 38° abs. bestätigt. Bei Na, K, Mo, Pt kann der Verlauf der Atomwärme durch je eine Debyefunktion wiedergegeben werden. Die gesamte Energie sowie die freie Energie werden berechnet u. tabelliert. Die chem. Konstanten von Na u. K werden neu berechnet: (Na) = $+0,97 \pm 0,23$, (K) = $+1,13 \pm 0,32$. Die Abweichungen gegen den theoret. Wert von Stern-Tetrode betragen $+0,52$ u. $+0,33$. Über die Ursachen dieser Abweichungen kann Abschließendes noch nicht gesagt werden. (Ztschr. f. physik. Ch. 123. 383—405. Berlin, Univ.)

CASSEL.

Emma Cane, *Calorimetrische Untersuchungen an einigen Salzen*. Vf. bestimmt mittels des Bunsenschen Calorimeters die spezif. Wärme von folgenden Salzen: $CaMoO_4$ 0,166; $PbMoO_4$ 0,098; $BaMoO_4$ 0,113; $Y_2(MoO_4)_3$ 0,159; $SrMoO_4$ 0,149; $Ce_2(MoO_4)_3$ 0,126; $PbWO_4$ 0,077; $La_2(MoO_4)_3$ 0,114; $CaWO_4$ 0,104. Ferner errechnet Vf. die spezif. Wärme des Restes MoO_4 u. findet so für La 24,6; Ce 27,8; Pb 29,7; Sr 30,4; Ba 26,8; Ca 26,0; Y 30,5, also eine weitgehende Übereinstimmung, aus der auf eine gewisse Additivität innerhalb der Gruppe der Molybdate geschlossen werden kann. (Rendiconto Accad. Scienze Fische e Mat. [Napoli] [3] 32. 83—86.) GOTTFRIED.

J. Haag, *Über verschiedene Anwendungen der Transportgleichung der kinetischen Theorie der Gase*. Vf. berechnet die Diffusion, die innere Reibung u. die Wärmeleitfähigkeit der Gase mit Hilfe der Reihenentw., ohne spezielle Annahmen über die Gesetze der intermolekularen Wrkg. (Ann. de Physique [10] 6. 254—93.) BIKERMAN.

Léon Schames, *Die Kurve idealer Ausdehnung*. (Vgl. Physikal. Ztschr. 26. 731; C. 1926. I. 1353.) Eine Diskussion des für das Gebiet hoher Drucke vorhandenen experimentellen Materials ergibt, daß die Kurve idealer Ausdehnung hyperbol. Charakter hat. Für den Joulepunkt sind individuelle Verschiedenheiten anzunehmen. (Physikal. Ztschr. 27. 630—31. Hohwald, Elsaß.) LESZYNSKI.

A₃. Kolloidchemie. Capillarchemie.

G. C. Heringa und **H. A. Lohr**, *Untersuchung über den physikalisch-chemischen Bau der kollagenen Substanz*. I. *Über die spiralförmige Anordnung und über sogenannte hyroskopische Torsion kollagener Sehnenbündel*. Vf. diskutiert eine Arbeit von HATSCHKE (Kolloid-Ztschr. 1925. vgl. auch Nature 114. 643; C. 1925. I. 476), dahingehend, daß beim Eintrocknen eine der Gelatine vorher auferlegte Deformation sich verstärkt, durch Schwellen abnimmt. Um eine Parallelität zwischen tordierter Gelatine u. Rinderschnen (Zehenstrecker) aufzufinden, wurde das Verh. von Schnen während dem Schwellen u. Eintrocknen untersucht. Es zeigt sich, daß die kollagenen Sehnen beim Eintrocknen u. beim Schwellen in entgegengesetztem Sinne tordieren: sie verhalten sich wie die Gelatine bei den Verss. von HATSCHKE. Diese Schwellungs- u. Eintrocknungstorsion der Sehne läßt sich durch die Annahme erklären, daß entweder darin die Mizellen sich gemäß einer Spirale anordnen, oder daß jede Mizelle für sich eine spiralförmige Anisotropie besitzt, oder schließlich eine Kombination beider Möglichkeiten. Die röntgenolog. Unters. (unter Mitarbeit von Kolkmeier) führt bzgl. der Krystallographie der kollagenen Substanz zu folgendem Ergebnis: 1. daß diese wie Asbest zahlreiche longitudinale Spaltflächen besitzen muß, 2. daß diese Spaltung spontan auftreten wird bei der offenbar als physiolog. zu betrachtenden allmählichen Dehydratisierung der Mizellen, wobei dann, im Zusammenhang mit der dabei zugleich auftretenden Torsion, die Spaltflächen ebenfalls einen tordierten Verlauf erhalten, 3. demnach bei zunehmender Alterung der um ein Krystallisationszentrum sich anordnenden Mizellen, die M. von selbst in um einander tordierten Fasern auseinanderfallen wird. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 35. 756—62.) K. WOLF.

G. C. Heringa und **M. Minnaert**, *Untersuchung über den physikalisch-chemischen Bau der kollagenen Substanz*. II. *Über eine optische Erscheinung beobachtet an Sehnen-schnitten*. (I. vgl. vorst. Ref.) In Zusammenfassung ergibt sich, daß die beobachteten Sinuslinien die Projektion von Spiralen sind, daß also die Mizellen auch nach solchen Spiralen angeordnet sind. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 35. 763—67.) K. WOLF.

G. C. Heringa und **N. H. Kolkmeier**, *Untersuchung über den physikalisch-chemischen Bau der kollagenen Substanz*. III. *Bericht über eine Untersuchung mit Röntgenstrahlen über die Struktur der kollagenen Substanz*. (II. vgl. vorst. Ref.) Mitteilung der vorläufigen Ergebnisse, die eine Schlußfolgerung über die Art der Spiralfaserstruktur

im Sinne von WEISSENBERG (Ann. der Physik [4] 69. 409; C. 1923. I. 629) noch nicht gestatten. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 35. 768—70. Utrecht, Univ.) K. WOLF.

B. Anorganische Chemie.

Wilhelm Prandtl und **Albert Grimm**, *Auf der Suche nach dem Element Nr. 61*. II. Mitt. (I. vgl. S. 1388.) Vff. sind der Ansicht, daß HARRIS, YNTEMA u. HOPKINS (S. 872) noch keinen einzigen stichhaltigen Beweis für die Existenz des Elements 61 erbracht haben. Ihre röntgenograph. Unters. war zunächst mit einem luftgefüllten App. statt des besser geeigneten Vakuumspektrographen ausgeführt. Da Vff. in dem gleichen Ausgangsmaterial mit einem Vakuumspektrographen keine Spur von 61 entdecken konnten, nehmen sie an, daß die als $L\alpha_1$ u. $L\beta_1$ von 61 angesprochenen Linien durch kleine Mengen von Br, Pt u. Ba hervorgerufen wurden, deren Abwesenheit HARRIS, YNTEMA u. HOPKINS nicht überzeugend dargetan haben. Zudem ist die Zusammengehörigkeit dieser beiden Linien nicht erwiesen, da sie sich auf verschiedenen Platten befinden u. mit verschiedenem Ausgangsmaterial erhalten wurden. Über das Verhältnis ihrer Intensitäten kann daher nichts ausgesagt werden. (Ztschr. f. angew. Ch. 39. 1333—34.) BEIRLE.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

H. Hirschi, *Thermoluminescenz der Kalifeldspäte*. Kalifeldspäte aus Pegmatiten zeigten erhebliche Thermoluminescenz zwischen 130 u. 150°. Bei einzelnen waren stärker leuchtende kleine Stellen vorhanden, welche auf Einschlüsse mit besonders hohem Leuchtvermögen zurückgeführt werden. Durch rasches Erhitzen oder vorherige Bestrahlung mit Ra wird die Luminescenz erhöht, während durch Pulverisieren ein erheblicher Teil des Leuchtvermögens verloren geht. (Schweiz. Min. Petr. Mitt. 5. 427—28. 1925; N. Jahrb. f. Min. Abt. A 1926. II. 192. Ref. A. STRECKEISEN.) ENSZ.

H. Hirschi, *Über die Luminescenz des Scheelits von der Kammegg bei Guttannen (Bernser Oberland)*. Der Scheelit von der Kammegg ist stärker lumineszierend als der Willemit, so daß in diesem Fall die Reihe Scheelit > Willemit > Kunzit > Diamant gilt. Normalerweise kommt der Scheelit sonst erst nach dem Diamant. (Schweiz. Min. u. Petr. Mitt. 3. 160. 1923; N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A 1926. II. 181. Ref. A. STRECKEISEN.) ENSZLIN.

H. Hirschi, *Radiophosphorescenz und Radiothermophosphorescenz im farblosen Fluorit von Sembrancher (Wallis)*. Farbloser Fluorit zeigte nach 4 Wochen bei der Behandlung mit γ -Strahlen eines Ra-Elements lebhaftes Phosphorescenz, welche über 8 Tage anhält. Durch Erwärmen auf 80—140° erfolgte eine beträchtliche Steigerung der Luminescenz. Bei kurzer Einw. ist das Phosphorescenzlicht blau, bei intensiver grünlichgelb. Die Triboluminescenz wird durch Vorbehandeln mit Ra-Strahlen sehr verstärkt. Der Fluorit ist nicht radioaktiv. (Schweiz. Min. Petr. Mitt. 3. 253—57. 1923; N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A 1926. II. 181—82. Ref. A. STRECKEISEN.) ENSZ.

H. Leitmeier, *Untersuchungen über die Einwirkung von Radiumstrahlen auf Steinsalz, Flußspat und Quarz*. Durch Ra-Strahlen gelbbraun gefärbtes NaCl wird durch ultraviolette Licht entfärbt, auch im Dunkeln aufbewahrt verliert es nach 2 Jahren seine Farbe. Sylvin entfärbt sich noch rascher. Er wird rotviolett. Bei ganz reinem NaCl aus Na, drei- bis sechsmal in Pt-Gefäßen umkrystallisiert, zeigt sich kein Unterschied von den natürlichen Präparaten. Flußspat von Cumberland wurde tiefblau. Am Tageslicht wird er violettrosa, welche Farbe erhalten bleibt. Wird er wiederum gefärbt, so ist die am Tageslicht beständige Farbe mehr violett u. bleibt auch nach 5 Jahren stabil. Quarz wird erst nach monatelanger Bestrahlung grau bis braun. Diese

Färbung ist die stabilste aller Ra-Färbungen u. dem Tageslicht gegenüber stabil. Daß die Färbung nicht durch eingeschlossenes Na_2SiO_3 hervorgerufen wird, glaubt Vf. daraus schließen zu dürfen, daß Quarz, welcher über den F. des Na_2SiO_3 erhitzt wurde, dieselben Färbungen zeigt. Er führt die Färbung auf eine Veränderung des Körpers selbst zurück. (Tscherm. Min. u. petrogr. Mitt. **38**. 591—98. 1925. Festband Fr. Becke; N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A. **1926**. II. 180—81. Ref. M. HENGLEIN.) ENSZLIN.

C. Doelter, *Beobachtungen über Verfärbung von Mineralien durch Bestrahlung*. *Coelestin* von Lampasas, Texas, wurde durch Ra-Bestrahlung intensiv blau, nach 4 Jahren im Dunklen aufbewahrt war er unter Zunahme der Farbintensität violettgrau. *Kunzit* von S. Diego wurde durch Bestrahlung bläulichgrün stabil. Die Färbung kann nur durch ultraviolette Strahlen wieder rückgängig gemacht werden. Auch die Luminescenz hielt sich jahrelang. *Kunzit* von Madagaskar wurde durch Ra-Strahlen grünbraun. Farbloser *Quarz* wurde zu Rauchquarz. Die Färbung verschwindet beim Erwärmen. Mit Uranpecherz wurde *Baryt* von Felsőbanya nach 3 Monaten deutlich graublau, *Quarz* nach 6 Monaten blaßgelb, ähnlich Citrin, *Saphir* von Ceylon nach 10 Monaten gelbgrau u. *Flußspäte* von Cumberland u. Silberberg nach 6 Monaten schwach blaugrau. Mit 100 mg RaCl_2 wurden bestrahlt: *Chrysoberyll* von Minaes Geraes, welcher nach 6 Monaten intensiv grün wurde. Blaßgelber *Topas* von Boa Vista wurde stärker gelb. *Apatit* von Auburn u. Floitental wurde violettgrau oder nelkenbraun. *Kunzit* von Madagaskar erhält einen bräunlichen u. einen grünen Farbton, von denen der erste labil ist. *Beryll* von Caité wurde goldgelb (Tscherm. Min. u. petrogr. Mitt. **38**. 456—63. 1925. Festband FR. BECKE; N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A **1926**. II. 179—80. Ref. M. HENGLEIN.) ENSZLIN.

A. Himmelbauer, *Krystallographische Eigenschaften des Andesins von Trifail*. (Tscherm. Min. u. Petrogr. Mitt. **38**. 610—23. 1925. Festband Becke; N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A **1926**. II. 197. Ref. M. REINHARD.) ENSZLIN.

R. Staub, *Zur Kenntnis der Bergeller Berylle*. Im Bergeller Massiv wurden in Granitpegmatiten größere u. kleinere Beryllkrystalle u. -Sonnen von milchiggrauer bis tiefblauer Farbe gefunden. (Schweiz. Min. Petr. Mitt. **4**. 364—67. 1924; N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A **1926**. II. 210. Ref. A. STRECKEISEN.) ENSZLIN.

J. Krenner und **J. Loczka**, *Fizélyit, ein neues ungarisches Silbererz*. Die dunkel stahl- bis bleigrauen, flachen Prismen haben die Zus. $\text{Ag}_2\text{S} \cdot 5 \text{PbS} \cdot 4 \text{Sb}_2\text{S}_3$. Sie zeigen auf den Bruchflächen starken Metallglanz, haben einen dunkelgrauen Strich u. die Härte 2. Zu Ehren des Oberingenieurs S. FIZÉLY wurden sie *Fizélyit* genannt. (Mathemat. és természethid. Értésítő **42**. 18—19. 1925; N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A **1926**. II. 182—83. Ref. K. ZIMÁNYI.) ENSZLIN.

J. Kratochvil und **V. Veselý**, *Über den metamorphosierten Gabbrodiorit von Klokočná*. (Rozpravy. Čes. Akad. **XXXI**. Kl. II. No. 27. 12 S. 1922; N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A **1926**. II. 244—45. Ref. F. ULRICH.) ENSZLIN.

C. Doelter, *Hengleinit*. HENGLEIN hat im Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1914**. 131 ein Mineral von der Grube Viktoria bei Müsen im Liegerland der Zus. $(\text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}) \text{S}_2$ beschrieben. Vf. nennt es dem Entdecker zu Ehren HENGLEINIT. (Handbuch der Mineralchemie [4] **5**. 643; N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A **1926**. II. 182. Ref. R. BRAUNS.) ENSZLIN.

T. L. Walker, *Huronit von Gouganda, Ontario*. (Contrib. to Canad. Miner. **1923**. Univ. of Toronto Stud. Geol. Ser. Nr. 16. **1923**. 55—57; N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A **1926**. II. 199—200. Ref. W. EITEL.) ENSZLIN.

J. Krenner, *Kornelit*. In den Schwefelkiesgruben von Szomolnok kommt als Oxydationsprod. des Kieses neben Voltait u. Coquimbit der *Kornelit* in radialfasrigen, lichtrosa bis violetten Aggregaten vor. Das Mineral hat seinen Namen nach dem Bergingenieur KORNEL HLAVACEK. (Mathemat. és természethid. Értésítő **42**. 1—3. 1925; N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A **1926**. II. 184. Ref. K. ZIMÁNYI.) ENSZLIN.

J. Loczka, *Mineralanalysen. Kornelit* (vgl. vorst. Ref.) ist in W. mit gelbbrauner Farbe l. Er hat neben anderen Verunreinigungen die Zus. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$. *Warthait* hat die D. 7,163 u. die Zus. $(\text{Pb}, \text{Ag}, \text{Cu})\text{S} \cdot \text{Bi}_2\text{S}_3$. Weiter sind noch Analysen von *Cosulit* u. *Semseyit* angegeben. (Mathemat. és természethid. Értésítő 42. 6—21. 1925; N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A 1926. II. 184—85. Ref. K. ZIMÁNYI.) ENSZLIN.

Per Geijer, *Norbergit und Fluoborit, zwei neue Mineralien von dem Norberger Grubendistrikt*. Vorl. Mitt. Das Mineral *Norbergit* von der Östanmossa-Grube bildet dichte lichtrosa bis weiße Krystallaggregate mit der Härte 6,5 u. der D. 3,13—3,15. Es ist opt. positiv zweiachsig, hat die Lichtbrechung $\alpha = 1,563$ u. $\gamma = 1,590$ u. die Zus. Mg_2SiO_4 , $\text{Mg}(\text{F}, \text{OH})_2$. *Fluoborit* bildet farblose hexagonale Prismen mit der Härte 3,5 u. der D. 2,89. Er ist opt. einachsig negativ mit der Lichtbrechung $w = 1,566$ u. $\text{E.} = 1,528$. Es ist ein Mg-Borat mit einem größeren Gehalt an F_2 u. W. u. kommt in der Grube Tallgruvan mit Magnetit, Ludwigit, Chondroit u. Szabelyit zusammen vor. (Geol. Fören. Förhandl. 48. 84—85. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A 1926. II. 185—86. Ref. G. AMINOFF.) ENSZLIN.

Per Geijer, *Notiz über die als „Prolektit“ beschriebenen Krystalle*. Das von H.J. SJÖRGENSEN (1895) beschriebene Mineral *Prolektit* soll die gleiche Zus. wie *Norbergit* (vgl. vorst. Ref.) haben. Vf. bestimmte die opt. Konstanten an dem Originalmaterial u. stellte fest, daß der Prolektit mit dem *Chondroit* ident. ist. Er hätte dann die Zus. $2\text{Mg}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{Mg}(\text{F}, \text{OH})_2$. Der Name Prolektit ist demnach zu streichen. (Geol. Fören. Förhandl. 48. 86—89. N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A 1926. II. 186—87. Ref. G. AMINOFF.) ENSZLIN.

G. Carobbi, *Chemische und spektrographische Untersuchungen über den Pyromorphit von Leadhills, Lanarkshire (Schottland) und den Minetesit von Santa Eulalia, Chihuahua (Mexico)*. Vf. untersucht *Pyromorphit*, $3\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{PbCl}_2$ u. *Mimetesit*, $3\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{PbCl}_2$, chem. u. spektrograph. Er findet außer den zusammensetzenden Elementen in dem Pyromorphit Spuren von Cr, Mn, Ca, Sr, Ba u. die seltenen Erden Ce, La, Nd, Y, Eu, Gd, Dy, Er u. aller Wahrscheinlichkeit nach auch Yb u. Ho. In dem Minetesit sind nachzuweisen Cr, Mn, Zn, Ca, Ba u. Sr. Seltene Erden sind bei diesem Mineral mit Bestimmtheit auszuschließen. (Rendiconto Accad. Scienze Fische e Mat. [Napoli] [3] 82. 54—69. Neapel, Univ.) GOTTFRIED.

G. Flink, *Quenselit, ein neues Mineral von Langban*. Das Mineral kommt zusammen mit Calcit u. Baryt auf Manganerzspalten in Langban in Form monokliner holoedrischer Krystalle mit dem Achsenverhältnis $a : b : c = 0,9767 : 1 : 1,6667$; $\beta = 93^\circ 06'$ vor. D. 6,842. Härte etwa 2,5. Es ist pechschwarz mit metall. oder diamantartigem Glanz. Die Zus. des nach dem Prof. P. QUENSEL in Stockholm benannten Minerals ist $2\text{PbO} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ oder $\text{Pb} \begin{matrix} \text{O—H} \\ \diagdown \\ \text{O—Mn}=\text{O} \end{matrix}$. (Geol. Fören. Förhandl. 47. 377—84. 1925; N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A 1926. II. 183—84. Ref. G. AMINOFF.) ENSZLIN.

J. Jakob, *Einige chemische Analysen von rotem Radiolarit*. Zwei rote Radiolarienhorsteine von Parsettens enthalten im Gegensatz zu anderen VV. u. obwohl der Parsettensit vanadinhaltig u. barythaltig ist, kein Vd u. kein BaO. (Schweiz. Min. Petr. Mitt. 5. 243—44. 1925; N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A 1926. II. 254; Ref. A. STRECKEISEN.) ENSZLIN.

Keikichi Kawai, *Ein neues Mineral „Reniforit“ von der Yunosawa Mine Provinz Mutsu, Japan*. Das Mineral, welches zusammen mit Baryt vorkommt, hat die D. 6,451. Es ist metallisch u. hat die Zus. $5\text{PbS} \cdot \text{As}_2\text{S}_3$. Es ist dem Geokronit $5\text{PbS} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$ verwandt. (Jap. Journ. of Geol. and Geogr. 3. Nr. 3—4; N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A 1926. II. 183. Ref. ADELE BRAUNS.) ENSZLIN.

A. N. Winchell, *Die Eigenschaften des Skapolits*. *Skapolit* gehört zur Mischkrystallreihe Marialith-Mejonit u. zwar ergeben sich für die D. u. die Lichtbrechung w einfache lineare Beziehungen. Für ϵ u. $\epsilon - w$ sind die Beziehungen verwickelter.

Reiner Marialith ist positiv, ein Mischkrystall der Zus. $\text{Ma}_{30}\text{Me}_{10}$ ist isotrop. Für Eintritt von 1% SO_4 wird w um 0,004 u. auch die Doppelbrechung geringer. (Amer. Mineralogist 9. 108—12. 1924; N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A 1926. II. 202. Ref. W. EITEL.) ENS.

T. L. Walker und **A. L. Parsons**, *Sodalith, dessen Farbe verschwindet, und vergesellschaftliche Mineralien von Dungannon Township, Ontario*. Der Sodalith ist auf frischem Bruche gefärbt u. verliert seine Farbe in wenigen Minuten, wenn er dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt wird. Nach längerer Zeit im Dunkeln farbte er sich wieder. Röntgenstrahlen brachten keine Färbung hervor. Seine Zus. ist $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{NaCl}$, D. 2,33. Zusammen mit ihm kommen vor *Nephelin*, Ti-reicher *Vesuvian*, *Hessonit*, *Cancrinit* u. *Diopsid*. (Contrib. to. Canad. Miner. 1925. Geol. Ser. Nr. 20. 5—13; N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A 1926. II. 201—202. Ref. ADELE BRAUNS.) ENSZ.

K. Nenadkewitsch, *Über die chemische Zusammensetzung der Uraninite von Karelien und das Verhältnis zwischen Blei und Uran darin*. Vier Proben *Uraninit*, die außer U- u. Pb-Oxyden noch seltene Erden, Thoriumoxyd, Si, Ca u. Cl enthielten, wurden auf das Verhältnis Pb:U untersucht. Dieses Verhältnis wird offenbar durch sekundäre chem. Veränderungen des Minerals beeinflusst: es war in einer Probe maximal, die nur UO_3 (63,4% des Gewichts) u. kein UO_2 enthielt. In der vermutlich am besten erhaltenen Probe war es ca. 0,3 gleich, was für das Alter des Minerals $2 \cdot 10^9$ Jahre ergibt. Daß das Pb tatsächlich aus dem U stammt, wurde durch At.-Gew.-Best. (206,06) bewiesen. Das Pb wurde dabei teils als Sulfat, teils als Nitrat gewogen; Vf. macht auf diese letztere Methode aufmerksam. (Bull. Acad. St. Petersburg [6] 1926. 767—74. Mineralog. Mus. d. Akad. d. Wiss.) BIKERMAN.

A. Fersman, *Über das Alter der Uranminerale in Pegmatitgängen*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Best. des Alters von Mineralien auf Grund des Verhältnisses Pb:U kann irrtümlich sein, wenn das Mineral bei seiner B. Bleisalze aus dem Magma eingeschlossen hat, oder wenn U- u. Pb-Verbb. verschieden leicht ausgelöst wurden. (Bull. Acad. St. Petersburg [6] 1926. 775—80. Mineral. Mus. d. Akad. d. Wiss.) BIKERMAN.

J. Krenner, *Warthait, ein neues Mineral aus Ungarn*. In der Eisengrube „Theresia“ von Vaskő kommt in Kontaktkalken ein stahlgraues, zu Büscheln angeordnetes Mineral der Zus. $4\text{PbS} \cdot \text{Bi}_2\text{S}_3$ vor, welchem Vf. zu Ehren von V. WARTHA den Namen *Warthait* gab. Ein Mineral derselben Zus. beschrieb E. S. SIMPSON (Journ. R. Soc. Western Australia 10. 65 [1924]), jedoch hat Vf. insofern die Priorität, als er bereits 1909 einen Bericht an die ungar. Akad. d. Wissenschaften gab. (Mathemat. és természethid. Értesítő 42. 4—5; N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A 1926. II. 182. Ref. K. ZIMÁNYI.) ENSZLIN.

A. N. Winchell, *Studien über die Feldspatgruppe*. Die Alkalifeldspate wurden in drei Reihen eingeteilt *Sanidin* (KAlSi_3O_8) — *Barbierit* ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) monoklin nur bei Temp. über 900° stabil mit lückenloser Mischkrystallbildung. *Adular* (Orthoklas) — *Albit* monoklin-triklin mit einer Mischungslücke $\text{Or}_{70}\text{Ab}_{30}$ bis $\text{Or}_{10}\text{Ab}_{90}$ u. *Mikroclin-Analbit* triklin mit einer Mischungslücke von $\text{Or}_{80}\text{Ab}_{20}$ bis $\text{Or}_{40}\text{Ab}_{60}$. Aus einem Diagramm für das System KAlSi_3O_8 — $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ folgt, daß der *Hyalophan* der Zus. 70% KAlSi_3O_8 ein Ba enthaltender *Adular* ist. Für die Plagioklasreihe schlägt Vf. folgende Nomenklatur vor, bis 10% An. *Albit*, bis 20% An. *Albiklas*, bis 30% An. *Oligoklas*, bis 40% An. *Andeklas*, bis 50% An. *Andesin*, bis 60% An. *Labradorit*, bis 70% An. *Labradownit*, bis 80% An. *Bytownit*, bis 90% An. *Bytownorthit* u. bis 100% An. *Anorthit*. (Journ. of Geol. 33. 714—27. 1925; N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A 1926. II. 187—88. Ref. MILCH.) ENSZLIN.

F. L. Sine, *Stinkender Feldspat von Loughboro Township, Trontenac County, Ontario*. Ein Feldspat mit Mikroclinstruktur u. der Zus. eines *Albits* verbreitete beim Zerkleinern einen unangenehmen Geruch. Das entweichende Gas schwärzte Bleiacetapapier. Es wurde als Selenwasserstoff bestimmt. (Contr. to. Canad. Miner. 1925.

Geol. Ser. Vr. 20. 25—27; N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A 1926. II. 192. Ref. ADELE BRAUNS.) ENSZLIN.

E. Dittler und A. Köhler, *Zur Frage der Entmischbarkeit der Kalinatronfeldspäte und über das Verhalten des Mikroklins bei hohen Temperaturen*. Vff. konnten eine Diffusion im festen Zustande bei den K-Na-Feldspäten nachweisen. Ein Mikroperthit von Arendal verlor nach 500-std. Erhitzen auf 1000° seine Perthitstruktur vollkommen. Unter denselben Bedingungen wird ein Mikroclin in Orthoklas verwandelt, in dem die Zwillinglamellierung verschwindet. Die Perthitstruktur scheint nur unterhalb 1000° beständig zu sein. Bei Antiperthiten gelang die Homogenisierung durch Erhitzen nicht. (Tschem. Min. u. Petrogr. Mitt. 38. 229—61. 1925. Festband F. Becke; N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A 1926. II. 193—94. Ref. M. REINHARD.) ENSZLIN.

Arthur Marchet, *Über Hornblenden aus dem niederösterreichischen Waldviertel*. Angaben von neuen Analysen von Hornblenden. (Tschem. Mitt. 38. 494—507. 1925; N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A 1926. II. 241—42. Ref. G. FISCHER.) ENSZLIN.

Sh. Kozu und Kenichi Wada, *Vorläufige Mitteilung über die Untersuchung der Strukturänderung der festen Lösung des Mondsteins (Japan)*. Röntgenstrahlenaufnahmen des Mondsteins von Ceylon haben ergeben, daß das Mineral bei 400° aus 2 festen Phasen besteht, von denen die eine reich an K, die andere reich an Na ist. Bei 500° gehen dieselben ineinander über. Bei 700° wächst die strukturelle Veränderung plötzlich sehr stark u. bei 1650° bilden die beiden Phasen eine homogene feste Lsg. Mit der strukturellen Veränderung wächst auch der opt. Achsenwinkel an. Bei dem Mondstein von Korea tritt schon bei 650° vollständige Vermischung der beiden Phasen ein. Der Schimmer des Mondsteins von Ceylon verschwand bei 1100°, der des Mondsteins von Korea bei 700°. (Journ. Geol. Soc. Tokyo 30. 342—56. 1923. u. Jap. Journ. of Geol. and Geogr. II. Nr. 4. 1923; N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A 1926. II. 192—93. Ref. ADELE BRAUNS.) ENSZLIN.

Olaf Anton Broch, *Ein suprakrustaler Gneiskomplex auf der Halbinsel Nesodden bei Oslo*. Beschreibung der Tektonik u. Petrographie der Halbinsel Nesodden. (Saetrvyk av Norsk Geologisk Tidsskrift 9. 139 Seiten. Sep.) ENSZLIN.

Hans Merensky, *Die neuentdeckten Platinfelder im mittleren Transvaal und ihre wirtschaftliche Bedeutung*. (Vgl. Metall u. Erz 22. 564; C. 1926. I. 867.) Die platinführenden Schichten sind die auf den Magnesia-Olivingesteinen aufsitzenden Eisen-olivine. Die Ausscheidung des Pt in diesen erfolgte in Form von idiomorphen Krystallen oder als jüngere unregelmäßige Verwachsung in den Gesteinen. Die Konz. der Erze betragen 1—1650 g/t, im Durchschnitt 10—20 g/t. Das Reef im Lydenburgdistrikt enthält im Durchschnitt 5—7 g/t u. zwar ist das Pt nicht in gediegener Form sondern als Arsenid vorhanden. Je reicher das Gestein an Sulfiden ist, desto höher scheint sein Pt-Gehalt zu sein. Im Rustenburgdistrikt ist die Noritzzone ebenso wie im Lydenburgdistrikt entwickelt. Die Chromitflöze enthalten 3—7 g Pt pro Tonne. Unter dem Reef wurde punktierter Norit mit 14—48 g Pt gefunden. Das Reef hat eine Ausdehnung von mehreren hundert Kilometern. Der Potgietersrustdistrikt zeigt weniger mächtige VV., welche etwa 4,50 g Pt pro Tonne enthalten. Daneben finden sich um die einzelnen Kopjes herum noch eluviale u. alluviale Seifen mit Gehalten bis zu 18 g Pt pro Tonne. Die Aufbereitungsmethoden sind noch nicht abgeschlossen. Bei den Dunitzerzen wurde mit einfacher naßmechan. Aufbereitung ein Ausbringen von 82% erzielt. Die Sulfiderze werden durch Flotation aufbereitet u. geben von 3 g Pt pro Tonne aufwärts ein Ausbringen von 90%. Die Konzentrate enthalten daneben noch 5% Cu u. 7% Ni. Es wird noch die wirtschaftliche Bedeutung der Lagerstätten besprochen. (Ztschr. Dtsch. Geol. Ges. Abt. A. 78. 296—314. Metall u. Erz 23. 519—27. Johannesburg.) ENSZLIN.

A. Ginsberg und Ch. Nikogosjan, *Über Verschmelzen von Diabas mit Calciumcarbonat*. Zwecks experimenteller Prüfung der Dalyschen (DALY, Igneous Rocks and

their origin. 1914) Theorie der B. alkal. Gesteine verschmolzen Vff. einen Diabas vom Onegase mit CaCO_3 . Die Versuchstemp. war 1500° , die Abkühlung war unzureichend rasch, weswegen nur kleine Kryställchen erhalten wurden. Gemische von 15 g Diabas mit weniger als 5 g CaCO_3 erstarrten zu einem einheitlichen Glas; die aus 15 g Diabas mit 5 g CaCO_3 ergaben *Diopsid*-Nadeln in glasiger Grundsubstanz; die aus 15 g Diabas mit 10 g CaCO_3 *Melilit*krystalle, die aber nicht von der amorphen Grundsubstanz getrennt analysiert werden konnten. Die Zus. dieser Schmelze, die die größte Ausbeute an *Melilit*krystallen lieferte, entsprach ungefähr 54% Äkermanit, 28% Sarkolit, 17% Gehlenit u. 1% Enstatit. Bei noch größeren CaCO_3 -Zusätzen wurden neben *Melilit* ein anorit- u. ein olivinähnliches Mineral erhalten. Vom Gemisch 15 g Diabas + 24 g CaCO_3 an zerfielen die Mengen beim Abkühlen, was auf die B. von Ca_2SiO_4 hinweist. (Bull. Acad. St. Petersburg [6] 1926. 679—96.)

BIKERMAN.

Peter Tschirwinsky, *Das Pseudoelement Kosmium* (Vgl. S. 2050.) Die D. des Pseudoelements Kosmium, welches sich aus der chem. Zus. aller Meteorite, welche von 1492—1921 gefallen sind berechnet, ist 3,775. Das Kosmium enthält folgende Atomprozente. 15,12 Si, 1,23 Al, 0,13 Cr, 13,87 Fe, 0,79 Ni, 0,05 Co, 0,09 Mn, 0,73 Ca, 13,39 Mg, 0,69 Na, 0,16 K, 0,09 P, 0,32 S, 0,01 C u. 52,33 O_2 . Sein Atomgewicht ist 25,59. Die allgemeine Formel von Kosmium ist $\text{M}_4\text{Si}_2\text{O}_7$, wobei M ein kollektives Metall darstellt. (Astronom. Nachrichten Kiel 1924. Nr. 5311; N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A 1926. II. 225. Ref. P. TSCHIRWINSKY.)

ENSZLIN.

Alb. Brun, *Der Jozit, ein Hauptmineral der Laven junger Vulkane*. Der Jozit (FeO) findet sich sehr häufig in frischen eisenreichen Laven. Er scheidet sich darin mit den Feldspäten aus u. bildet um diese kleine ($< 10 \mu$), rechteckige, opake Körnchen. Der Jozit beansprucht etwa 0—50% des Fe-Gehalts der Laven. (Schweiz. Min. Petr. Mitt. 4. 355—56. 1924; N. Jahrb. f. Mineral. Abt. A 1926. II. 183. Ref. A. STRECK-EISEN.)

ENSZLIN.

Ferruccio Zambonini und Guido Carobbi, *Über die Gegenwart von Natrium- und Kaliumsilicofluorid unter den Produkten der gegenwärtigen Tätigkeit des Vesuv.* (Vgl. ZAMBONINI, S. 1525.) In den Prodd. zweier Fumarolen wurden neben KBF_4 K_2SiF_6 , *Hieratit* u. das bisher als Mineral nicht bekannte Na_2SiF_6 gefunden, für das Vff. den Namen *Malladrit* vorschlagen. Der *Hieratit* bildet sehr kleine, einfachbrechende Würfel; $n_D = 1,340$. Der *Malladrit* tritt in ziemlich kleinen, hexagonalen, schwach negativ doppelbrechenden Prismen auf; n_x u. $n_\omega = \text{ca. } 1,31$, nach dem Umkrystallisieren aus W. $n_x = 1,309$, $n_\omega = 1,312$. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] 4. 171—75. Neapel, Univ.)

KRÜGER.

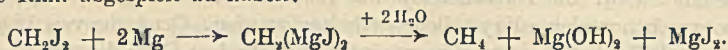
H. de Varigny, *Die Materie des Blitzes*. Vff. berichtet über die Angaben von MATHIAS (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 181. 1111; C. 1926. I. 2899), der den Kugelblitz als eine Zusammenballung der Materie des Blitzes ansieht, welche Materie unbekannter Natur sich dabei in fl. Zustand befindet. Die Farbe des Kugelblitzes wechselt (vgl. l. c.), bei sehr hohem Potential der Materie des Blitzes zieht er energisch die in der Luft suspendierten Substanzen an u. verkohlt sie, wodurch sich die bisweilen schwarze rauchähnliche Form erklärt. MATHIAS schätzt die Explosivkraft des Kugelblitzes als 4-mal höher als die des Nitroglycerins, 1 g der Materie des Blitzes entwickelt bei der Explosion 5145 Calorien. (Science moderne 3. 289—91.)

BEHRLE.

D. Organische Chemie.

Guy Emschwiller, *Über die Einwirkung des Magnesiums auf Methylenjodid*. Mg wirkt leicht auf *Methylenjodid* in äth. Lsg. ein, wenn man die Rk. durch schwaches Erwärmen einleitet. Es entwickelt sich C_2H_4 u. es bilden sich 2 Schichten. Die untere scheidet in Bzl. l. Krystalle (offenbar MgJ_2 -Ätherat) aus u. reagiert lebhaft mit W.

unter Ausscheidung von $Mg(OH)_2$ u. Entw. von CH_4 . Es scheinen sich demnach folgende Rkk. abgespielt zu haben:



Ein quantitativ durchgeführter Vers. hat dies bestätigt. — Ganz analog reagiert CH_2Br_2 . Die gebildete Organomagnesiumverb. wurde außer mit W. auch mit J zerlegt, entsprechend der Gleichung: $CH_2(MgBr)_2 + 2J_2 = CH_2J_2 + MgBr_2 + MgJ_2$. — Es sind dies die ersten Organomagnesiumverbb. der Methylengruppe u. überhaupt die ersten Verbb. mit $2MgX$ -Gruppen an einem C-Atom. — Vf. hat ferner festgestellt, daß CH_2J_2 mit dem Zn-Cu-Paar eine Organozinkverb. liefert, u. daß Mg mit CHJ_3 in Ä. lebhaft reagiert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 183. 665—67.) LINDENBAUM.

René Escourrou, *Über einige Diäthylenkohlenwasserstoffe*. II. (I. vgl. S. 2297.) Diese erhält man durch Dehydratisierung der in der 1. Mitt. beschriebenen substituierten Methylheptenole mittels HPO_3 . Von letzterem muß ein großer Überschuß verwendet werden, um die B. von $H_4P_2O_7$ zu vermeiden, welche gleichzeitig Cyclisierung verursachen würde. Die Ausbeute ist bei den unteren Gliedern der Reihe am besten u. sinkt mit zunehmender „Ketonspaltung“ (vgl. 1. Mitt.). Die KW-stoffe addieren Br in Chlf., aber man erhält keine kristallisierten Prodd. Was den Sitz der zweiten Doppelbindung betrifft, so wurde durch Ozonspaltung mehrerer KW-stoffe festgestellt, daß das OH vorwiegend, obwohl nicht ausschließlich, mit dem H am C₇ austritt.

Versuche: *2,6-Dimethylheptadien-(1,5)*, C_9H_{16} . Aus Dimethylheptenol u. dem doppelten Gewicht HPO_3 (140—150°, 6 Stdn.). Ausbeute ca. 90%. Nach Dest. über Na bewegliche, blumenartig riechende Fl., $Kp_{.745}$ 140—143°, $D_{.11}$ 0,7750, $n_D^{11} = 1,44707$. — *2,6-Dimethyloctadien-(2,6)*, $C_{10}H_{18}$. Aus Äthylmethylheptenol (145—155°, 4 Stdn.). Ausbeute fast quantitativ. $Kp_{.737}$ 165—166°, $Kp_{.52}$ 89°, $D_{.12}$ 0,7918, $n_D^{16} = 1,45245$, schwach minzenartig riechend. Mit konz. H_2SO_4 Rotfärbung. — *2,6-Dimethylnonadien-(2,6)*, $C_{11}H_{20}$. Aus n-Propylmethylheptenol (140—160°, 6 Stdn.). $Kp_{.748}$ 181—183°, $D_{.10}$ 0,8007, $n_D^{10} = 1,45807$, dem vorigen ähnlich riechend. — *2,6,7-Trimethyloctadien-(2,6)*, $C_{11}H_{20}$. Aus Isopropylmethylheptenol (130°, 4 Stdn., dann 170°, 8 Stdn.). Ausbeute nur ca. 20% wegen reichlicher B. von Methylheptenon. $Kp_{.756}$ 182—183°, $D_{.11}$ 0,8100, $n_D^{11} = 1,46085$. Die etwas schwache Mol.-Refr. läßt auf Verunreinigung durch wenig des cycl. Isomeren schließen. — *2,6-Dimethyldekadien-(2,6)*, $C_{12}H_{22}$. Aus n-Butylmethylheptenol (160°, 5 Stdn.). $Kp_{.10}$ 82—84°, $Kp_{.747}$ 201 bis 202°, $D_{.10}$ 0,8034, $n_D^{10.5} = 1,45937$. Geruch erinnert etwas an PAe. — *2,6,9-Trimethyldekadien-(2,6)*, $C_{13}H_{24}$. Aus Isoamylmethylheptenol (180°, 7 Stdn.). $Kp_{.742}$ 214°, $D_{.11}$ 0,8037, $n_D^{11} = 1,45967$, fruchtartig riechend. Die Dehydratisierung gelingt hier auch mit Acetanhydrid u. Na-Acetat (180°, 30 Stdn.). Das Prod. zeigte $Kp_{.23}$ 116°, $Kp_{.750}$ 213—214°, $n_D^{10} = 1,45617$ u. scheint ein Isomeres zu enthalten. — *6-Phenyl-2-methylheptadien-(2,6)*, $C_{14}H_{18}$. Aus Phenylmethylheptenol. 1. Mit Acetanhydrid (160°, 5 Stdn.). Ausbeute ca. 60%, vermindert sich bei der Rektifizierung infolge Verharzung. $Kp_{.22}$ 140—142°, $D_{.10}$ 0,9205, $n_D^{10} = 1,53619$, schwach riechend. 2. Mit HPO_3 (165°, 5 Stdn.). $Kp_{.10}$ 126—128°, $Kp_{.745}$ 245—247°, $D_{.10}$ 0,9296, $n_D^{10} = 1,54346$ (Exaltation 0,64). Wird von Na zu gelatinösem Prod. polymerisiert, von Oxalsäure nicht cyclisiert. — *6-Benzyl-2-methylheptadien-(2,6)*, $C_{15}H_{20}$. Aus Benzylmethylheptenol. Darst. gelingt nur mit HPO_3 . $Kp_{.4}$ 101—104°, $Kp_{.12}$ 136—138°, $D_{.11}$ 0,9289, $n_D^{11} = 1,53245$ (Depression 0,3), angenehm riechend. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 39. 1249—54. Lyon, Fac. des Sc.) LINDENBAUM.

L. Blanchard, *Synthese einer neuen Klasse gemischter Formale der Formel $RO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH \cdot (CH_2X)_2$ durch Addition an Epichlorhydrin*. Die Addition von H_2O an Verb. mit dem Äthylenoxydring wird bekanntlich durch Spuren Säuren, besonders H_2SO_4 , stark beschleunigt. FOURNEAU u. RIBAS Y MARQUÈS (S. 181) gründeten hierauf ein

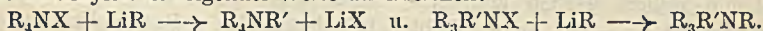
bequemes Verf. zur Darst. von α -Monochlorhydrin. Aber auch andere Additionen lassen sich auf diese Weise katalysieren. So erhielt Vf. das bisher unbekannte *Chlor-methylin*, $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2(\text{OCH}_3)$, aus 92 g Epichlorhydrin, 200 g CH_3OH u. 2—3 g H_2SO_4 (erst kühlen, dann kochen). Kp.₇₅₂ 173°. Ausbeute ca. 90%. — Auch die Addition von Halogenmethyldthern, $\text{XCH}_2\cdot\text{OR}$, an Epichlorhydrin läßt sich so leicht erzielen, vorausgesetzt, daß man Erhitzung vermeidet, da sich sonst symm. Formale der Formel $\text{CH}_2[\text{O}\cdot\text{CH}(\text{CH}_2\text{Cl})(\text{CH}_2\text{X})]_2$ bilden (vgl. S. 2288). Man ersetzt daher besser die H_2SO_4 durch eine Spur HgCl_2 , läßt den halogenierten Äther langsam zutropfen u. dest. nach 12-std. Stehen im Vakuum. Man erhält glatt gemischte Formale der im Titel angeführten Formel, welche sich oberhalb 150° in symm. Formale umwandeln. Dargestellt wurden: $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CH}(\text{CH}_2\text{Cl})_2$, Kp.₁₆ 96—98°. — $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CH}(\text{CH}_2\text{Cl})_2$, Kp.₁₉ 133—135°. — $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CH}(\text{CH}_2\text{Cl})(\text{CH}_2\text{Br})$, Kp.₂₀ 115 bis 117°. — $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CH}(\text{CH}_2\text{Cl})(\text{CH}_2\text{Br})$, Kp.₁₅ 140—150°. — $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CH}(\text{CH}_2\text{Cl})(\text{CH}_2\text{J})$, Kp.₁₈ 130°. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **39**. 1263—65. Angers, Fac. libre des Sc.)

LINDENBAUM.

J. Böeseken und P. H. Hermans, *Bemerkung zur Darstellung des α -Monochlorhydrins des Glycerins*. Das von FOURNEAU u. RIBAS Y MARQUÈS (S. 181) angegebene Verf. zur Darst. genannter Verb. ist schon von Vff. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **42**. 1106; C. **1924**. I. 2778) beschrieben worden. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **39**. 1254. Delft-Breda.)

LINDENBAUM.

F. D. Hager und C. S. Marvel, *Die Valenz des Stickstoffs in quaternären Ammoniumverbindungen*. Zur Klärung dieser Frage suchten die Vff. Verbb. herzustellen, in denen 5 nahe verwandte Alkylgruppen an Stickstoff gebunden sind. Dies hofften sie mit Li-Alkylen in folgender Weise zu erreichen:



Es sollten also Isomere gebildet werden, wenn die 5. Valenz des Stickstoffs von den anderen 4 verschieden ist. Hingegen würden beide Verbb. ident. sein, wenn die Valenzschale auf 5 Elektronenpaare anwächst. Pentaalkylstickstoffverb. konnten nicht erhalten werden. Die Li-Alkyle reagieren mehr oder weniger schnell mit quaternärem Ammonium unter B. von Li-Haliden. Die einzigen organ. Verbb., die rein isoliert werden konnten, waren tert. Amine. Augenscheinlich werden auch KW-stoffe gebildet, da aber die Rkk. in PAe. vor sich gingen, war es gewöhnlich nicht möglich, dieselben zu isolieren. Wenn bei diesen Rkk. als erstes Prod. ein Pentaalkylstickstoff gebildet wird, so kann es nicht eine Struktur haben, bei welcher die Valenzen gleichwertig sind, da solche Verbb. tert. Amin geben sollten, die die durch das Li-Alkyl eingeführte Alkylgruppe enthalten. Letztere Gruppe erschien aber niemals in den tert. Aminen, es sei denn, daß sie bereits im ursprünglichen quaternären Ammoniumsalz vorhanden war. Eine Erklärung für die Rk. wäre, daß ein Pentaalkylstickstoff gebildet wird, in welchem eine der Alkylgruppen durch eine polare Valenz am Ammoniumion sitzt $[\text{R}_4\text{N}]^+\text{R}'^-$. Diese Verb. zerfällt dann in stabilere Prodd. Für diese Zers. ließen sich folgende Erklärungen finden: Der Pentaalkylstickstoff zerfällt zunächst in 2 Ionen, $[\text{R}_4\text{N}]^+$ u. R'^- . Das Ammoniumion zersetzt sich weiter in R_2N u. R^+ . Hierauf vereinigt sich R^+ u. R'^- unter B. des KW-stoffs RR' . Der 2. Zers.-Mechanismus wäre, daß sich intermediär freie Alkylgruppen u. ein Tetraalkylammonium-„Metall“ bildet. Die freien Alkylgruppen würden dann eine Mischung von gesätt. u. ungesätt. KW-stoffen geben. Zur Entscheidung dieser Frage wurde versucht, die KW-stoffe, die sich bei den Rkk. bilden, zu isolieren, was aber nicht gelang. Dann wurde die Rk. zwischen Li-Äthyl u. Tetraäthylammoniumbromid in schwerem Paraffinöl vorgenommen, wobei Butan entstehen sollte, wenn der 1. Zers.-Mechanismus eintritt, während im 2. Falle ein Gemisch von Äthan u. Äthylen gebildet würde. Das entwickelte Gas bestand zu 55—56% aus Äthan u. 36—37% Äthylen, während Butan

nicht gefunden wurde. Der Verlust dürfte in experimentellen Unzulänglichkeiten zu suchen sein. Die Verss. lehren, daß die Rkk. von Li-Alkyl mit quaternären Ammoniumsalzen keine Verb. geben, in denen der Stickstoff 5 gleichartige Valenzen hat, u. daß eine Alkylgruppe als Ion unbeständig ist, wenn sie durch eine polare Valenz an der Ammoniumgruppe sitzt.

Versuche. Lithiumalkyle. Im allgemeinen wurde die Methode von SCHLENK u. HOLTZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 271 [1917]) zur Darst. angewendet, doch wurde keine Stickstoffatmosphäre, sondern die Lösungsm.-Dämpfe benutzt, um Luft u. Feuchtigkeit auszuschließen. Als Lösungsm. eignen sich Petroleumdestillate, die zunächst mit konz. H_2SO_4 , dann mit W. u. dann mit verd. $KMnO_4$ -Lsg. behandelt wurden. Endlich wurde das Lösungsm. getrocknet u. über Na aufbewahrt. Die Darst. der Li-Alkyle ist von der Feinheit der Li-Späne abhängig, die nicht mehr als 0,5 mm dick sein sollen u. vor Luft geschützt werden müssen. Das Dialkyl-Hg wird in einem besonderen App. mit etwas Lösungsm. bedeckt. Dann werden die Li-Schnitzel u. mehr Lösungsm. zugegeben. Nachdem zur Verdrängung der Luft ca. 50 ccm Lösungsm. abdest. sind, wird das Gefäß während das Lösungsm. noch siedet verschlossen u. bleibt dann stehen. Zur Darst. von *Li-Äthyl* soll das Rk.-Gefäß 3 Tage bei 70° , für *Li-n-butyl-, isoamyl u. -n-heptyl* 3 Tage bei 50° oder 6 Tage bei 25° stehen. Die Umsetzungen der Li-Alkyle mit den feingepulverten, bei 100° u. 5 mm getrockneten Ammoniumsalzen erfolgten in einem besonderen App. — *Li-Äthyl u. Triäthyl-n-butylammoniumbromid* reagieren in Lg. bei 70° unter beträchtlicher Druckentw. u. B. von *Diäthyl-n-butylamin*. Verläuft die Rk. bei -70° , so wurde ein Gemisch von *Diäthyl-n-butylamin u. Triäthylamin* erhalten. — *Li-isoamyl u. Triäthyl-n-butylammoniumbromid* liefern ein Gemisch von Aminen, aus dem *Diäthyl-n-butylamin* isoliert werden konnte. — *Li-n-butyl u. Tetraäthylammoniumbromid* ergaben bei 0° u. -70° keine Verb., bei denen das n-Butylradikal an Stickstoff gebunden ist. — *Li-n-butyl u. Triäthylbenzylammoniumbromid* reagieren unter B. von *Diäthylbenzylamin*. — *Li-n-heptyl u. Tetra-n-butylammoniumjodid* liefern *Tri-n-butylamin u. n-Heptan*, welch letztere Verb. aus unverbrauchtem Li-n-heptyl gebildet sein wird. — *Li-n-butyl u. Tri-n-butyl-n-heptylammoniumjodid* ergeben *Di-n-butyl-n-heptylamin*. — *Li-Äthyl u. Tetraäthylammoniumbromid* reagieren unter B. eines Gemisches von Äthan u. Äthylen. — *Triäthyl-n-butylammoniumbromid*. Darst. aus äquimol. Mengen *Diäthyl-n-butylamin u. Äthylbromid* bei $90-100^\circ$ im geschlossenen Gefäß innerhalb einer Woche. Krystalle aus Äthylacetat, F. $212-215^\circ$ unter Zers. Die Verb. kann ebensogut aus *Triäthylamin u. n-Butylbromid* hergestellt werden. — *Triäthyl-n-butylammoniumjodid*. Aus dem Bromid, durch Behandeln mit Silberoxyd u. HJ. Krystalle aus Äthylacetat, F. 205° unter Zers. — *Triäthylbenzylammoniumbromid*. Darst. durch Erhitzen von *Diäthylbenzylamin u. Äthylbromid* in Bzl. auf 100° unter Druck während ca. 3 Wochen. Krystalle aus Äthylacetat, F. 195° unter Zers. — *Triäthylbenzylammoniumjodid*. Darst. aus dem Bromid. F. $128-135^\circ$. — *Tetra-n-butylammoniumbromid*. Durch Erhitzen von *Tri-n-butylamin* mit *n-Butylbromid* in A. bei 100° während ca. 5 Tagen. Kann nicht rein erhalten werden; II. in W., A. u. Äthylacetat. Liefert über die freie Base das *Jodid*, Krystalle aus h. W. oder Bzl., F. $144-145^\circ$. — *Tri-n-butyl-n-heptylammoniumjodid*. Darst. durch Erhitzen von *Tri-n-butylamin u. Heptyljodid* oder von *Di-n-butylheptylamin* mit *n-Butyljodid* in A. auf 100° während ca. 1 Woche. Weiße Krystalle, I. in A., Bzl., Äthylacetat u. CCl_4 , wl. in W., unl. in PAe. — *Diäthyl-n-butylamin*. Darst. durch Erhitzen von *Diäthylamin* mit *n-Butylbromid* in Bzl. auf 100° während ca. 1 Woche. Kp. $136-137^\circ$, D. $_4^{20}$ 0,7614. Gibt mit Äthylbromid reines *Triäthyl-n-butylammoniumbromid*. — *Di-n-butyl-n-heptylamin*. Darst. aus *Di-n-butylamin u. Heptylbromid*, Kp. $_7$ $119-120^\circ$; $n_D^{15} = 1,4389$; $D_4^{20} = 0,8088$. Einw. von *n-Butyljodid* liefert *Tri-n-butyl-n-heptylammoniumjodid*. (Journ. Americ. Chem. Soc 48. 2689-98. Urbana, Illinois, Univ.) KINDSCHER.

Francis Francis und Harry Frederick Gauntlett, *Die nicht-sauren Oxydationsprodukte des festen Paraffins*. Paraffin wurde während 1200 Stdn. der Luftoxydation bei 100° in Ggw. von 5% Terpentin unterworfen u. das Acetonextraktionsprod., das neben freien Alkoholen aus Anhydriden u. Estern bestand, in alkoh. Lsg. mit KOH verseift. Durch wiederholtes Ausschütteln dieser verd. Lsg. mit PAe. wurden die nicht sauren Oxydationsprodd., Alkohole, Ketone, Dioxyverb. u. KW-stoffe, erhalten. Durch fraktionierte Krystallisation aus Aceton wurden sie in ein Gemisch (A_1), Alkohole, Ketone u. KW-stoffe, u. ein Gemisch (A_2), Dioxyverb. neben Poly-u. Monoxyverb., zerlegt. A_1 wurde acetyliert, da sich durch fraktionierte Dest. keine Trennung erzielen ließ. Aus dem fl. Acetylierungsprod. schieden sich Ketone u. KW-stoffe (A_3) ab. Durch Dest. wurde es in 3 Fraktionen zerlegt, die verseift ungefähr Analysenwerte für folgende Alkohole ergaben: $C_{22}H_{18}O$, $C_{21}H_{50}O$, F. 51,5°, u. $C_{25}H_{52}O$, F. 61,6°. Bei Wiederholung der Verss. wurden drei weitere Alkohole, F. 59°, F. 63,4° u. F. 66,5° erhalten. Gegen Oxydationsmittel sind sämtliche Alkohole beständig, beim Erhitzen mit *K* bildet sich kein *H*. Vff. schließen daraus, daß bei der Oxydation nur sekundäre Alkohole entstanden sind. A_3 wurde oximiert, die gebildeten Oxime durch fraktionierte Krystallisation von den KW-stoffen annähernd befreit u. hydrolysiert. Eine Trennung von den sie begleitenden Diketonen war nicht möglich. Durch fraktionierte Krystallisation aus Aceton wurden drei *Ketone* isoliert: $C_{26}H_{52}O$, F. 51,5—53°, $C_{28}H_{56}O$, F. 57—58° u. $C_{29}H_{58}O$, F. 58,5—59,6°. Red. ergab die sekundären *Alkohole*: $C_{28}H_{54}O$, F. 51—52° (*Acetat*, $C_{28}H_{56}O_2$), $C_{28}H_{58}O$, F. 59—60° (*Acetat*, $C_{30}H_{60}O_2$). X-Strahlen-Unters. der drei Ketone wies auf KW-stoffketten von 26, 28 u. 29 C-Atomen mit dem O-Atom in γ - oder δ -Stellung hin. Eine ausreichende Trennung des Gemisches A_2 war nicht möglich. Aus den Analysen u. AZZ. einzelner Fraktionen folgt, daß neben Ketonen Ketonalkohole u. Polyoxyverb. vorhanden sind. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 2377—84. Bristol, Univ.)

RAKOW.

C. N. Cameron, *Die Einwirkung von Anilin auf Glykose in essigsaurer Lösung*. II. (I. vgl. S. 1747.) Früher war beobachtet worden, daß alkoh. Lsgg. von *Glykose*, *Anilin* u. *Essigsäure* bei Zimmertemp. rascher braun werden, als vergleichbare Lsgg. der Komponenten. Es wurde gezeigt, daß die erste Stufe der B. des gefärbten Materials auf der Entstehung von *Glykoseanilid* beruht. Diese Rk. wird durch die Säure katalyt. beeinflußt. Vf. stellte nun fest, daß diese Erscheinung nicht auf Anilin beschränkt ist, sondern daß auch *o*- u. *p*-*Toluidin* in Ggw. von *Glykose* u. *Essigsäure* ähnliche Änderungen hervorrufen. Ferner ist nicht nur die *Essigsäure*, sondern auch saures K-Phosphat wirksam, in dem es nicht nur die B. des Anilids beschleunigt, sondern auch die weitere Änderung unter B. eines braunen Materials herbeiführt. Weitere Verss. ergaben, daß Lsgg. von *Methylanilin*, *Glykose* u. *Essigsäure* sich verhältnismäßig im gleichen Grade färben wie vergleichbare Lsgg. von *Methylanilin* u. *Essigsäure*. Eine Lsg. von *Methylanilin* u. *Glykose* färbt sich etwa gerade so wie eine Lsg., die das Amin allein enthält. Die Rk. zwischen *Glykose* u. *Methylanilin* verläuft bei Zimmertemp. offensichtlich sehr langsam. Da also *Glykose* nur eine geringe Wrkg. auf die Färbung von *Methylanilin*lsgg. ausübt, glaubt der Vf., daß das *Glykoseanilid* in sauren Lsgg. in eine reaktionsfähigere Form, wahrscheinlich in das *Aldehydisomere*, übergeht. Das gefärbte Material, welches durch W. aus den alkoh. Lsgg. von *Glykose*, *Anilin* u. *Essigsäure* ausfällt, enthält kleine Mengen von Oxydationsprodd. des Anilins, wie *2,5-Dianilinochinon*. Entsprechende Lsgg. von *Anilin* u. *Essigsäure* geben aber beim Verdünnen keinen Nd. Dies würde darauf hinweisen, daß *Anilin* in Ggw. von *Glykose* rascher oxydiert wird. Demgegenüber konnte aber nur eine kleine Menge des gefärbten Materials als Oxydationsprod. des Amins identifiziert werden. Weiterhin wurde gefunden, daß das schwierig oxydable *Benzylamin* mit *Glykose* u. *Essigsäure* gefärbte Prodd. liefert. Auch *Glykoselsgg.*, die Ammoniak enthalten, geben mit *Essigsäure* eine Färbung. Daher kann die Oxydation des Amins nicht allein für die B. der

braunen Substanz verantwortlich sein. Da die Lsgg. von Glykose, Anilin u. Essigsäure nach einiger Zeit keine Fehlingsche Rk. geben u. im Filtrat des gefärbten Materials weder Oxydationsprodd., wie Glykonsäure, noch Red.-Prodd., wie Sorbit, in merklichen Mengen nachgewiesen werden konnten, erscheint es möglich, daß die Hauptmenge des gefärbten Materials aus einem Kondensationsprod. von Anilin mit Zers.-Prodd. der Glykose (Methylglyoxal?) besteht.

Versuche. Bei Zimmertemp. färbten sich vergleichbare Lsgg.: von *p*-Toluidin, Glykose u. Essigsäure in 5 Stdn. gelb, in 12 Tagen braun; von *p*-Toluidin u. Glykose in 72 Tagen braun; von Toluidin u. Essigsäure in 240 Tagen orange; von *p*-Toluidin in 240 Tagen tief gelb; von *o*-Toluidin, Glykose u. Essigsäure in 2 Tagen schwach gelb, in 28 Tagen braun; von *o*-Toluidin u. Glykose in 202 Tagen braun; von *o*-Toluidin u. Essigsäure u. *o*-Toluidin allein in 160 Tagen schwach gelb. Die Wrkg. der Essigsäure auf die Rk. zwischen Glykose u. den Toluidinen wurde durch Ermittlung der Änderung der opt. Drehung festgestellt. — Verss. mit Glykose, Anilin u. saurem Na-Phosphat in wss. Lsg. ergaben wie bei der Essigsäure allmählich einen schokoladenbraunen Nd., der bei 145° sinterte u. bei ca. 170° unter Zers. schmolz. In beiden Fällen wurde die opt. Drehung der Lsg. negativ, was die wahrscheinliche B. von Glykoseanilid anzeigt. — Alkohol. Lsgg. von Glykose, Methylanilin u. Essigsäure, sowie solche von Essigsäure u. Methylanilin zeigten die erste schwache Färbung innerhalb 12 Tagen; diese vertiefte sich allmählich u. nach 82 Tagen waren die Lsgg. rot. Vergleichbare Lsgg. von Methylanilin u. Glykose, sowie solche von Methylanilin allein bekamen erst innerhalb 70 Tagen eine schwache Färbung, die sich bei beiden Lsgg. nur sehr langsam vertiefte. — Das aus alkoh. Lsgg. von Glykose, Anilin u. Essigsäure mit W. ausgefällte, gefärbte Material wurde abfiltriert u. im Vakuum getrocknet. Schokoladenbraunes Pulver, l. in A., teilweise l. in absol. Ä. u. Lg. Schwärzt sich bei ca. 90°, F. 125°. Aus dem Material konnte isoliert werden 2,5-Dianilinochinon, F. 202°, u. eine braune Substanz, unl. in Ä. u. Lg., l. in Methylalkohol u. A., l. in konz. H₂SO₄ u. Eg. mit brauner Farbe; schm. nicht bis 300°. Das Filtrat vom gefärbten Material wurde mit Ba-Hydroxyd neutralisiert u. unter vermindertem Druck verdampft. Im Rückstand konnte kein Sorbit, wohl aber eine geringe Menge Glykonsäure als Phenylhydrazid nachgewiesen werden. — Alkohol. Lsgg. von Glykose, Benzylamin u. Essigsäure färbten sich innerhalb eines Tages gelb, in 4 Tagen orange u. in 10 Tagen rotbraun. Aus den gefärbten Lsgg. konnte mit W. ein gefärbtes Material ausgefällt werden, das mit W. gewaschen u. im Vakuum getrocknet wurde. Sandbraunes Pulver, das sich bei 98° schwärzt, F. ca. 135°. Vergleichbare Lsgg. von Glykose u. Benzylamin färbten sich in 10 Tagen leicht gelb, in 125 Tagen gelb. Lsgg. von Benzylamin u. Essigsäure waren auch nach 245 Tagen noch schwach gelb u. solche von Benzylamin nach dieser Zeit noch farblos. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 2737—43. Saskatoon, Canada, Univ.) KINDSCHER.

S. Sabetay, Über neue Synthesen des Calciumglykophosphats und Calciumglycerophosphats. Dieselben bestehen in der Anwendung des zweckmäßig modifizierten POCl₃-Pyridinverf. von FISCHER u. PFÄHLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1617; C. 1920. III. 826) auf Glykose u. Glycerin. Ersatz des Pyridins durch andere Basen, z. B. das billige Dimethylanilin, gab schlechte Resultate. — Calciumglykophosphat, C₆H₁₁O₅·O·PO₃Ca. Zur Suspension von 100 g Glykose in 180 ccm Pyridin Lsg. von 78 g POCl₃ in 120 ccm Pyridin tropfen lassen (Kältemischung, gut rühren), nach 1 Stde. bräunlichen Sirup in 750 ccm W. lösen, 105 g Ca(OH)₂ zugeben, im Vakuum bei 40—42° Pyridin unter weiterem Zusatz von W. abdest. Nach Verdünnen mit 1500 ccm W. Filtrat mit CO₂ behandeln, im Vakuum einengen, CaCO₃ abfiltrieren, auf 300—400 ccm einengen, durch Cl entfärben, unter Rühren in das 5-fache Vol. A. von 80—90% ein-tropfen, Prod. absaugen, mit A. u. Ä. waschen. Ausbeute 130 g. Etwas CaCl₂ kann durch mehrfaches Umfällen entfernt werden. Das sauer reagierende Prod. kann direkt für chemotherapeut. Zwecke gebraucht werden. Durch Neutralisierung mit Ca(OH)₂ u.

Behandlung mit CO_2 erhält man ein neutrales Prod. Zur Analyse entfärbt man nicht durch Cl, sondern fällt 5-mal mit A. u. trocknet bei 105° . Analysen u. Titrierung nach ASTRUC zeigen, daß das Prod. ca. 52% Monoestersalz, außerdem wahrscheinlich Diestersalz, $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_8\text{P})_2\text{Ca}$, u. Diglykophosphat, $(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{14}\text{P})_2\text{Ca}$, enthält. Weißes Pulver von nicht unangenehmem Geschmack, ll. in W. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +29,23$ in W. ($c = 1,3$). Reduziert w. FEHLINGSche Lsg. Gibt nicht mit neutralem, wohl aber mit bas. Pb-Acetat voluminösen Nd., l. im Überschuß. Erhitzen der wss. Lsg. im Rohr auf 125° bewirkt Hydrolyse. — Zur Spaltung der Diester usw. läßt man 5 g in 150 ccm W. u. 50 ccm n. NaOH 24 Stdn. stehen, neutralisiert mit HNO_3 , fällt mit bas. Pb-Acetat, zerlegt den Nd. mit H_2S , neutralisiert mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$, behandelt mit CO_2 , gießt nach Einengen in A. u. fällt noch zweimal um. Dieses Prod. enthält ca. 89% Monoestersalz u. ist schwerer l. in W. — *Calciumglycerophosphat*, $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_6\text{PCa}$. Darst. analog. Entfärbung mit Cl hier unnötig. Rohausbeute aus 53 g Glycerin 105 g. Das zweimal aus W. + A. umgefällte, schneeweiße Prod. enthält nur ca. 31% Monoestersalz u. ist in k. u. h. W. ll. Zur Spaltung der Diester usw. 8 g mit 300 ccm W. u. 15 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 20 Min. auf Wasserbad erhitzen, mit CO_2 fallen, einengen. Ein Teil fällt freiwillig aus, der Rest beim Eingießen in A. Beide Prodd. bestehen aus reinem Monoestersalz u. unterscheiden sich von den Handelsprodd. durch größere Löslichkeit in W. — Aus den wss. Destillaten wird das Pyridin durch Sättigen mit NaCl u. Dest. der oberen Schicht mit KOH zurückgewonnen. — Die Verss. zeigen, daß die Rk. zwischen Polyalkoholen u. POCl_3 recht komplexer Natur ist. Das ergibt sich auch daraus, daß aus dem Pyridinsalz der *Diphosphoglycerinsäure*, welche nach GREENWALD (Journ. Biol. Chem. 63. 339; C. 1925. I. 2633) im Blut vorkommt, mittels $\text{Ba}(\text{OH})_2$ nicht ein Salz der Formel $[\text{CH}_2(\text{OPO}_3\text{Ba})\cdot\text{CH}(\text{OPO}_3\text{Ba})\cdot\text{CO}_2]_2\text{Ba}$ erhalten wird, sondern ein Prod. mit 5% weniger an Ba u. 4,5% mehr an P. — Die nach dem Verf. des Vf.s erhaltenen Estergemische zeichnen sich durch ihre große Löslichkeit in W. aus, wodurch sie für therapeut. Zwecke besonders geeignet sind. Es wäre daher von Interesse, festzustellen, ob auch die Diester usw. therapeut. verwendbar sind. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 39. 1255—63. Inst. PASTEUR.)

LINDENBAUM.

G. Kita, I. Sakrada und T. Nakashima, *Untersuchungen über die Celluloseester*. Um zu zeigen, bis zu welchem Grade die Bindung der Fettsäure bei der Veresterung der Alkalicellulose gebracht werden kann, wurde ein Ester mit 33,4% oder 0,29 Mol. Fettsäure mit Alkalilaugen verschiedener Konz. behandelt u. nach dem Abpressen verestert. Wie bei Cellulose findet eine Umwandlung bei 15—20-vol.-%ig. Lauge statt, nicht aber bei 35%ig., u. es wird die höchste Bindung von 0,54 Mol. erzielt. Nach 14-maliger Wiederholung wurde die Bindung von 2,11 Mol. erzielt, die sich durch weitere 4-malige Behandlungen nicht steigern ließ. Bei der fünften Veresterung findet man eine schwache Umwandlung, die Steigerung beträgt 0,22 Mol., während sie sonst 0,13—0,15 Mol. beträgt. Nach 19-maliger Veresterung wurde der gereinigte Ester im Soxhlet mit Bzl. ausgezogen. Das Verhältnis des in Bzl. Löslichen zu dem Unl. ist 10:8, u. sein Säuregehalt beträgt 2,32 bzw. 2,00 Moll. Ausziehen der veresterten Cellulose mit Kupferoxydammoniaklsg. ergab, daß die Ester im allgemeinen ungefähr 1 Mol. Fettsäure gegenüber $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6$ enthalten oder sich bei Wiederholung der Extraktion diesem Werte näherten. Ein etwas niedrigerer Wert beruht auf teilweiser Verseifung. Die niedrigeren Fettsäureester bestehen also aus Monoester u. unveresterter Cellulose. Der Monoester ließ sich durch Auslösen der freien Cellulose als Xanthogenat isolieren. Mit Essigsäure u. Salzlsg. gereinigtes Xanthogenat reagiert mit Fettsäurechlorid nicht unter Esterbildung, während mit A. gefälltes Xanthogenat u. rohe Viscose Fettsäureester bilden, aber keinen gemischten Ester u. auch keinen durch Umsetzung des Na im Xanthogenat mit Fettsäurechlorid gebildeten Ester, da er keinen S enthält. Dabei spielt das freie, nicht im Xanthogenat enthaltene Alkali eine Rolle. (Journ. Cellulose Inst., Tokyo 2. 30—32.)

SÜVERN.

S. C. J. Olivier und **G. Berger**, *Pflanzt sich die von einem im Benzolkern anwesenden Substituenten erzeugte alternierende Wirkung tatsächlich durch die Kohlenstoffkette fort, wie es die Theorie der induzierten alternierenden Polaritäten verlangt?* (Vgl. S. 749.) Der überzeugendste Beweis für die Theorie der induzierten alternierenden Polaritäten ist der Gegensatz zwischen *p*- u. *o*-Verb. einerseits u. *m*-Verb. andererseits. Wenn bei einer unzweifelhaft durch direkte Einflüsse beherrschten Rk. dieser Gegensatz nicht mehr nachzuweisen wäre, so wäre damit ein neuer Beweis für diese Theorie geliefert, während im umgekehrten Fall die Theorie weniger annehmbar erschiene. Bei der Einw. von *o*-, *m*- u. *p*-Nitrobenzylchlorid auf Benzol in Ggw. von AlCl_3 ergaben sich die Geschwindigkeitskonstanten $> 0,025$ für $\text{o-CH}_2\text{Cl}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2$, $0,025$ für $\text{m-CH}_2\text{Cl}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2$, $0,0046$ für $\text{p-CH}_2\text{Cl}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2$ (in überschüssigem Bzl., $K_{\text{AlCl}_3} = 0,2$, $t = 30^\circ$). Während die Theorie der induzierten alternierenden Polaritäten die Reihenfolge $m > p > o$ verlangt, ergibt die direkte Wrkg. des Katalysators $o > m > p$. — Die Vff. besprechen einen Teil der Verss. von OLIVIER (Rec. trav. chim. Pays-Bas **33**. 91. 244; C. 1914. II. 321. 1394) unter dem Gesichtspunkt der Polaritätstheorie. — Die Einw. von *m*-Chlorbenzylchlorid auf Benzol + AlBr_3 verläuft zu rasch zur Best. der Geschwindigkeitskonstante. Bei Anwendung der Verb. $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NO}_2 + \text{AlCl}_3$ als Katalysator ergibt sich, daß Benzylchlorid rascher einwirkt als das *m*-Chlorbenzylchlorid. — *p*-Nitrobenzylchlorid (F. 72,2—72,7°) wirkt mit 1 AlCl_3 am schnellsten auf Toluol ein, langsamer auf Benzol, am langsamsten auf Chlorbenzol. (Konz. des AlCl_3 u. des Nitrobenzylchlorids 0,2, $t = 30^\circ$, Konstante für Bzl. 0,0046, für Toluol 0,0105, für Chlorbenzol 0,0008.) — *o*-Nitrobenzylchlorid (F. 48,6—49°) + 1 Mol. $\text{AlCl}_3 + \text{Benzol}$ gibt $K = 0,022$ bis $0,025$; der Wert ist sicher zu niedrig, weil sich bei der Rk. eine stark gefärbte Verb. abscheidet, die Rk.-Prod. u. AlCl_3 einschließt. Bei einer Konz. 0,1 des $\text{AlCl}_3 + \text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2$ ergibt sich $K = 0,017$; daraus ergibt sich einmal Parallelismus zwischen der Konz. des Katalysators u. der Geschwindigkeit, außerdem ist daraus zu entnehmen, daß die Konstante für $K = 0,2$ erheblich höher sein muß, als sie gefunden wurde. — Bei den Nitrobenzylchloriden wirkt das AlCl_3 in Form der Verb. $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2 + \text{AlCl}_3$. — Im Gegensatz zu früheren Befunden (OLIVIER, l. c. u. Rec. trav. chim. Pays-Bas **35**. 109. **37**. 205; C. 1916. I. 246. 1918. I. 1156) kann in den untersuchten Fällen 1 Mol. AlCl_3 mehr als 1 Mol. Ausgangsmaterial umsetzen. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **45**. 710—21. Wageningen.) Ost.

R. R. Renshaw und **H. T. Hotchkiss jr.**, *Die Grundlage der physiologischen Aktivität von Oniumverbindungen. VII. Derivate von Betainen.* (VI. vgl. S. 1008.) HUNT u. TAVEAU (U. S. Pub. Health Hyg. Bull. **73**. [1911]) haben gezeigt, daß die Muscarinwrkg. bei solchen Verb. am ausgeprägtesten ist, die die Gruppe $(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{X})\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ — enthalten. Betainsalze, wie das Chlorid $(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{COOH}$, sind hingegen inakt., was dem sauren Charakter des Mol. zuzuschreiben ist. Vff. stellten eine Reihe von Estern u. Derivv. des Betain her, die die Trimethylaminygruppe enthalten. Es zeigte sich, daß alle Derivv. des Betain, in denen das Säure-H-Atom ersetzt ist, im Gegensatz zum Betain selbst, physiolog. akt. sind. Sie nehmen an, daß die Inaktivität des Betains dadurch verursacht wird, daß es im Blutstrom als elektr. neutrales u. daher physiolog. inakt. bipolares Ion $^+[(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{COO}]^-$ besteht, während die Betainester u. ihre Derivv., sowie das Betainamid elektr. akt. Kationen bilden, z. B. $[(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5]^+$.

Versuche. *Methylbetainbromid*, $\text{Br}(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOCH}_3$. Darst. aus Trimethylamin in Toluol u. Methylbromacetat bei -10° . Nadeln absol. Methylalkohol + Ä., F. 182,5° korr. — *Äthylbetainbromid*, $\text{Br}(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$. Darst. aus Trimethylamin u. Äthylbromacetat in Toluol bei -10° . Krystalle aus absol. A. + Ä., F. 158,4° korr. Die Verb. ist wesentlich aktiver als Neurin u. etwa 100-mal aktiver als Cholin hinsichtlich der Muscarinwrkg. Sie hat eine ungewöhnliche Neigung zur Wrkg. auf die Vagusnervendigungen. — *n*-Butylbetainbromid, $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{NBr}$. Darst.

aus *Trimethylamin* u. *n-Butylbromacetat*. Rosetten von dünnen Blättchen aus absol. A. + Ä., F. 100,4° korr. — *Benzylbetainbromid*, $C_{12}H_{18}O_2NBr$. Darst. analog vorst. Verb. Lange, dünne Blättchen aus absol. A. + Ä., F. 111,5° korr. — *Methylcarbäthoxymethyltrimethylammoniumbromid*, $Br(CH_3)_3N(CH_3)CHCOOC_2H_5$. Darst. aus *Trimethylamin* u. *Äthylbrompropionat*. Nadellähnliche Krystalle aus A. + Ä., F. 146,5° korr. — *Propylcarbäthoxymethyltrimethylammoniumbromid*, $Br(CH_3)_3 \cdot N(C_3H_7)CH \cdot COOC_2H_5$. Darst. aus *Trimethylamin* u. *Äthyl- α -bromvalerat* in Ggw. von etwas Kokosnußkohle. Mkr. Krystalle aus A. + Ä., F. 179,6° korr. — *n-Butylcarbäthoxymethyltrimethylammoniumbromid*, $C_{11}H_{24}O_2NBr$. Darst. aus *Trimethylamin* u. *Äthyl- α -bromcaproat*. Blättchen aus Aceton + Ä., F. 144,5° korr. — *Phenylcarbäthoxymethyltrimethylammoniumbromid*, $C_{13}H_{20}O_2NBr$. Darst. aus *Trimethylamin* u. *Äthylphenylbromacetat*. Krystalle aus A. + Ä., F. 197—198° korr. Dissoziiert in Acetonlsg. Die Verb. hat eine leichte stimulierende Nicotinwrkg. u. eine ausgesprochene paralyisierende Nicotinwrkg. — *Betainamidchlorid*, $Cl(CH_2)_3NCH_2 \cdot CONH_2$. Darst. aus *Trimethylamin* u. *Chloracetamid* in Toluol. Federförmige Krystallaggregate aus A., F. 194,5°. Dieses nicht saure Betainderiv. ist deutlich physiolog. akt., jedoch in geringerem Maße als einige der Ester. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 2698—2702. New York, Univ.) KIND.

Fritz Zetzsche und **Marcel Nachmann**, *Untersuchungen über organische Phosphorsäureverbindungen*. IV. *Eine Eisenbestimmungsmethode*. II. (III. bzw. I. vgl. S. 275.) Vff. haben jetzt untersucht, ob sich Fe auch neben anderen Kationen u. Anionen nach dem neuen Verf. abscheiden u. bestimmen läßt. Eine Anzahl Metallsalze nicht nur der *Bis-p-chlorphenylphosphorsäure*, sondern auch zahlreicher anderer organ. Phosphorsäuren wurde durch doppelte Umsetzung hergestellt u. auf ihr Verh. gegen 0,5-n. HCl geprüft. Die Salze fallen meist flockig aus u. werden beim Erwärmen krystallin. Von den Al-, Cr- u. Cu-Salzen sind nur einige krystallin, die Hg-, Pb- u. Sn-Salze sämtlich amorph. Alle Salze sind schwerer l. als die Alkalisalze, die amorphen auch in sd. W. kaum l. Von Mineralsäuren werden schon bei geringem Überschuß zerlegt die Salze von Mg, Ca, Sr, Ba, Ni⁺⁺, Co⁺⁺, Zn, Mn⁺⁺, Fe⁺⁺, Cu⁺⁺, Hg⁺⁺ u. Cd, erst bei größerem Überschuß die Salze von Al, Cr⁺⁺⁺, Pb u. Sn⁺⁺⁺⁺. Wegen der letzteren wurde für die Fe-Best. 2-n. Säure verwendet u. der Nd. zuerst mit n. Säure gewaschen. Von einer Anzahl Analysen in Ggw. verschiedener Salze u. Gemische solcher gab ein Teil sofort gut stimmende Werte, ein anderer Teil erst nach doppelter Fällung, indem das zuerst erhaltene Fe-Salz mit NH₄OH zerlegt, das ausgewaschene Fe(OH)₃ in 2-n. HCl gel. u. nochmals mit dem Fällungsmittel ausgefällt wurde. Dauernd falsche Werte wurden in Ggw. von Sn⁺⁺⁺⁺, Pb- u. Hg⁺⁺-Salzen erhalten. — Ferner wurden Analysen in Ggw. organ. Substanzen (Glykose, verschiedene Säuren, Harnstoff, Pyrogallol, Tannin) mit gutem Erfolg durchgeführt. Reduzierende Substanzen machen Zusatz eines Oxydationsmittels nötig. Als Beispiel wird die *Fe-Best. in Normaltinte* angeführt: 10 cem derselben in 200 cem n. HCl + 5 g NH₄Cl geben, langsam 30 cem 0,1-n. Reagens (vorige Mitt.), vermischt mit 5 cem 3%/ig. H₂O₂, zusetzen, 1/2 Stde. erhitzen, noch 5 cem Reagens + 1 cem H₂O₂ zufügen, abkühlen, filtrieren, Nd. mit 200 cem W., dann 100 cem 40%/ig. A. waschen, weiter wie früher. — Das neue Verf. ist besonders in Spezialfällen, wenn nur Fe bestimmt werden soll, von Vorteil. (Helv. chim. Acta 9. 705—08.) LINDENBAUM.

Fritz Zetzsche und **Fritz Aeschlimann**, *Untersuchungen über organische Phosphorsäureverbindungen*. V. (IV. vgl. vorst. Ref.) Vff. haben am Glycid u. Epichlorhydrin untersucht, ob der Äthylenoxydring durch H₃PO₄ oder Esterphosphorsäuren unter B. von Phosphorsäureestern gesprengt wird. Dies ist der Fall. Da der Säurerest an den α - oder β -C treten kann, wurde das aus Glycid gewonnene *glycerinphosphorsäure Ba* nach dem von KARRER u. SALOMON (Helv. chim. Acta 9. 3; C. 1926. I. 2452) angegebenen Verf. geprüft, aber kein wl. Ba(NO₃)₂-Doppelsalz erhalten. Es liegt also reines Salz der α -Säure vor, wofür auch die übrigen Eigenschaften sprechen.

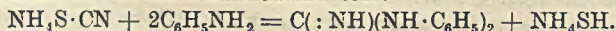
Auch das aus Epichlorhydrin gewonnene *1-chlorpropandiol-(2,3)-phosphorsaure Ba* gibt kein wl. Doppelsalz u. ist daher vermutlich, obwohl nicht sicher, das Salz der α -Säure. Dasselbe gilt übrigens für das in der 1. Mitt. beschriebene 1-jodpropandiol-phosphorsaure Ba, denn der scheinbar glatte Austausch des J gegen den H_3PO_4 -Rest kann auch das Resultat einer Abspaltung von HJ unter B. des Äthylenoxydringes u. Wiederaufspaltung des letzteren durch die überschüssige H_3PO_4 sein. — Das chlorpropandiolphosphorsaure Ba tritt in einer wl. u. einer ll. Form auf. Beide spalten in Lsg. leicht $BaCl_2$ ab, wobei das Salz eines cycl. Esters zu entstehen scheint. Noch zersetzlicher ist das *1-chlorpropandiolschwefelsaure Ba*. — *Benzoyl-* u. *Stearylglycid* sowie *Glycidanilid* reagieren nicht mit H_3PO_4 . — Im Anschluß an die 2. Mitt. wurde noch die Einw. von Phenylphosphorsäuredichlorid auf Phenole mit o-ständigen OH-Gruppen (Brenzcatechin, dessen Tetrabromderiv., Pyrogallol, Gallussäureäthylester, Gallamid) untersucht. Man erhält cycl. Ester von nebenst. Typus, die jedoch nicht krystallisieren, sondern spröde Lacke von unscharfen FF. bilden, von Säuren schwer, von Alkalien leicht verseift werden.

$$\begin{array}{l} >C=O \\ | \\ >C=O \end{array} > PO(OC_6H_5)$$

Versuche. *Glycerin- α -phosphorsaures Barium*, $C_3H_7O_6PBa$. Zu 16 g 84%ig. H_3PO_4 langsam 7 g Glycid tropfen lassen (Temp. nicht über 4°), nach 1/2 Stde. W. zugeben u. mit $Ba(OH)_2$ bis zur alk. Rk. schütteln, aus Filtrat Ba mit CO_2 entfernen, im Vakuum bei 30–40° eindampfen, Prod. in W. aufnehmen, Filtrat fast eindampfen, Salz mit A. waschen. Ausbeute ca. 45%. Färbung mit Resorcin orangerot, mit Salicylsäure violett. — *1-Chlorpropandiol-(2,3)-phosphorsaures Barium*, $C_3H_6O_5ClPBa$. Ebenso aus 10 g 84%ig. H_3PO_4 u. 5 g Epichlorhydrin (Temp. nicht über 0°). Trennung mit wenig W. in wl. u. ll. Salz; Verhältnis ca. 1:4. Gesamtausbeute 76%. Ll. Salz bildet zu Blättchen vereinigte Nadelchen, wl. Salz Pulver. — Mit 20 g Epichlorhydrin erhält man ein Gemisch der Ba-Salze der Mono- u. Di-[1-chlorpropandiol]-phosphorsäure; letzteres Salz ist l. in A., wurde aber noch nicht rein erhalten. — Aus techn. Glycerinphosphorsäure u. Epichlorhydrin entsteht das gelatinöse, hygroskop. Ba-Salz eines gemischten Diesters. — *1-Chlorpropandiol-(2,3)-schwefelsaures Barium*, $(C_3H_6O_5ClS)_2Ba$. Aus 15 g 84%ig. H_2SO_4 u. 9,5 g Epichlorhydrin. Bei möglichst tiefer Temp. einengen, mit A. fällen. Ausbeute ca. 50%. Pulver, zers. sich feucht schon bei Zimmertemp. — *Benzoylglycid*, $C_{10}H_{10}O_3$. Mit C_6H_5COCl u. n. KOH in Aceton bei Zimmertemp., mit W. fällen, in Ä. aufnehmen. Öl, Kp_{12} 148–150°, ll. — *Stearylglycid*, $C_{21}H_{40}O_3$. Mit Stearylehlorid u. Pyridin in Chlf. schütteln, dann in NaCl-Lsg. gießen, ausäthern. Nadeln aus A., F. 42°, zl. in Ä., PAe. — *3-Phenylaminopropylenoxyd (Glycidanilid)*, $CH_2=CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_5$. Aus Epichlorhydrin u. $\begin{array}{c} \text{—} \\ \text{O} \\ \text{—} \end{array}$

Anilin in sd. Toluol (95 Stdn.), dann in CO_2 -at mit W. behandeln, Toluolschicht nach Trocknen dest. Hellgelber Lack, Kp_{20} 280°, ll. in A., Ä., Chlf., unl. in W., Lg. Mit konz. H_2SO_4 Rotfärbung u. Gasentw. — *Verb. $C_{12}H_9O_4Br_4P$* . Zu 1 Mol. Tetrabrombrenzcatechin in Chinolin langsam 1 Mol. $POCl_2(OC_6H_5)$ in Chlf. geben, über Nacht auf 40° halten, mit 1%ig. HCl, 5%ig. $NaHCO_3$ -Lsg. u. W. waschen. Gelblicher Lack, Erweichen bei 80°, F. unscharf 110°, leichter verseifbar als die anderen cycl. Ester, z. B. schon durch k. wss.-alkoh. HCl. (Helv. chim. Acta 9. 708–14. Bern, Univ.) LB.

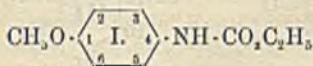
Albert Hutin, *Über Thiocarbanilid und Diphenylguanidin*. Für die Darst. von *Thiocarbanilid* wird folgende Vorschrift gegeben: Zu 372 g Anilin gibt man langsam unter starker Kühlung 380 g CS_2 , darauf unter kräftigem Rühren u. weiterer Kühlung 400 ccm 40%ig. NaOH, schließlich 500 ccm W. Ausbeute 92–95%. Die Mutterlauge ($CS_2 + NaOH + Thiocarbonat$) kann wieder benutzt werden. — *Diphenylguanidin* wird auf verschiedenen Wegen dargestellt. Ein gutes Verf. soll die Umsetzung von Anilin mit Ammoniumrhodanid sein:



Eine französ. Firma stellt die Verb. aus CNCl u. Anilin her. Das beste Ausgangsmaterial würde Harnstoff sein. Vf. ist mit der Ausarbeitung dieses Verf. beschäftigt. (Caoutchouc et Guttapercha 23. 13297—98.)

LINDENBAUM.

Frédéric Reverdin, Über das Urethan des *p*-Anisidins und seine Nitrierungsprodukte. (Vgl. Helv. chim. Acta 8. 602; C. 1926. I. 361.) *p*-Anisidinurethan, $C_{10}H_{13}O_3N$ (I.). Zur Lsg. von 10 g *p*-Anisidin u. 12 g Na-Acetat in 50 ccm A. 10 g



Cl·CO₂C₂H₅ geben. Nadeln aus Leichtbzn., F. 66—67°, unl. in W., ll. in A., Eg., Aceton, Ä., Bzl., h. Lg. — 3-Nitroderiv., $C_{10}H_{12}O_6N_2$. Aus 2 g I. in 8 ccm A. mit 5 ccm HNO₃ von

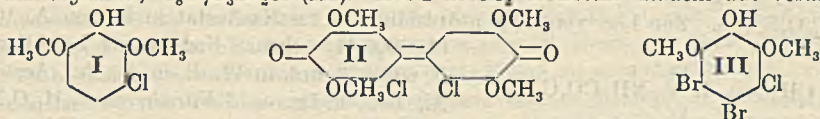
22,5° Bt. (Wasserbad, 1½ Stdn.). Gelbe Nadeln aus A., F. 61°, swl. in W. Liefert mit H₂SO₄ 3-Nitro-*p*-anisidin, F. 123°. — 2,5- oder 2,6-Dinitroderiv., $C_{10}H_{11}O_7N_3$. Zu 4 g I. in 20 ccm Eg. 3 ccm HNO₃ (D. 1,4) geben (Temp. nicht über 30°), nach einigem Stehen 1½ Stdn. auf 80—90° erhitzen, dann in Eiswasser. Das aus A. umkrystallisierte Prod. besteht hauptsächlich aus dem 3-Nitroderiv., welches mit Ä. entfernt wird. Rückstand liefert weiße Nadeln aus A., F. 162—163°, wl. in Leichtbzn., ll. in Bzl.-Bzn. — 3,5-Dinitroderiv., $C_{10}H_{11}O_7N_3$. Zunächst wie beim vorigen Vers., 1¾ Stdn. auf höchstens 78°, 1 Stde. auf 80—90°, nach Zusatz von weiteren 4 ccm HNO₃ (D. 1,4) noch 1½ Stdn. auf 70—72° erhitzen, abkühlen. Schwach gelbliche Nadeln aus A. u. Eg., F. 140°, ll. in Ä., Bzl., Eg., Aceton, h. A., Lg., l. in viel h. W., ferner in k. NaOH (gelb), h. Soda. Liefert mit H₂SO₄ 3,5-Dinitro-*p*-anisidin, F. 163°. — 2,3-Dinitroderiv., $C_{10}H_{11}O_7N_3$. 2 g I. in 1,5 g auf 5° gekühlte HNO₃ (D. 1,5) eintragen, nach einiger Zeit bei Zimmertemp. rühren, wobei die Temp. auf 38° steigt, nach Erkalten in W. Weiße Blättchen oder Nadeln aus Eg., dann A., F. 157—158°, unl. in W., ll. in k. Aceton, Bzl., h. A., Eg., wl. in Lg., fast unl. in Ä. Liefert mit H₂SO₄ 2,3-Dinitro-*p*-anisidin, F. 182°. — 2,3,5-Trinitroderiv., $C_{10}H_{10}O_9N_4$. Aus vorigem mit HNO₃ (D. 1,4) bei 90° (1½ Stde.). Blättchen aus A. oder Essigsäure, F. 212°, l. in k. Aceton, Bzl., viel h. W., A., Eg., wl. in Ä., Lg. Liefert mit H₂SO₄ 2,3,5-Trinitro-*p*-anisidin, F. 182°. — Das *p*-Phenetidinurethan u. seine Nitroderiv. wurden schon von KÖHLER (Journ. f. prakt. Ch. [2] 29. 257 [1884]) dargestellt. Vf. ist der Ansicht, daß diese Verbb. das 3-Nitroderiv. (F. 71°), 3,5-Dinitroderiv. (F. 141°), Gemisch von 2 Dinitroderiv. (F. 121°) u. Trinitroderiv. (F. 211—212°) sind. — Die Verseifung dieser Urethane mit H₂SO₄ verläuft nicht immer n., sondern jede Verb. erfordert besondere Bedingungen. — Die Urethane neigen viel weniger zur B. von Molekülverbb. mit NH₃ u. Aminen als die früher untersuchten Acyl-*p*-anisidine u. -*p*-phenetidine. Man überließ die Komponenten in A. oder Aceton einige Tage sich selbst u. ließ die Lsgg. verdunsten. Nicht oder fast nicht reagieren I., das 3-Nitro- u. das 3,5-Dinitroderiv. Das 2,3-Dinitroderiv. gibt mit NH₃ rote Prismen, F. 146°, mit NH(C₂H₅)₂ braune Krystalle, stets im Gemisch mit Ausgangsmaterial. Am besten reagiert das stärker saure Trinitroderiv. Mit NH₃ liefert es zunächst eine Molekülverb. (Krystalle, F. 119—125°, unrein), welche beim Umkrystallisieren aus A. übergeht in Aminodinitro-*p*-anisidinurethan, $C_{10}H_{12}O_7N_4$, granatrote Nadeln, F. 150° nach Sintern. (Helv. chim. Acta 9. 793—98. Genf, Univ.)

LINDENBAUM.

Arthur A. Levine, Die Orientierung im Benzolring. Die Chlorierung des Pyrogallol-2,6-dimethyläthers. (Vgl. S. 23.) Bei der Chlorierung von Pyrogallol-2,6-dimethyläther tritt das Cl-Atom in die *m*-Stellung zur Hydroxylgruppe. Dieses Monochlorderiv. (I) liefert bei der Oxydation mit CrO₃ 3,3'-Dichlor-2,6,2',6'-tetramethoxydiphenochinon (II) u. geringe Mengen einer anderen Substanz, wahrscheinlich 3-Chlor-2,6-dimethoxy-*p*-benzochinon. Bei der Bromierung von I wurde der 3-Chlor-4,5-dibrom-2,6-dimethyläther des Pyrogallols (III) erhalten, der bei der Oxydation mit CrO₃ 3-Chlor-5-brom-2,6-dimethoxy-*p*-benzochinon ergibt.

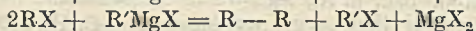
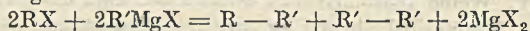
Versuche: 3-Chlorpyrogallol-2,6-dimethyläther, $C_8H_9O_3Cl$ (I). Durch Einleiten

von Chlor in eine Lsg. von *Pyrogallol-2,6-dimethyläther* in CS_2 . Ausbeute 80%, Kp.₁₂ 154—156°, l. in den gewöhnlichen organ. Lösungsm., unl. in W. u. Lg. Daneben entstehen höher chlorierte Prodd. *Benzoat*, $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{Cl}$. Darst. nach SCHOTTEN-BAUMANN. Schuppen aus 95%ig. A., F. 89—90°. — *3-Chlor-4,5-dibrompyrogallol-2,6-dimethyläther*, $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3\text{Br}_2\text{Cl}$ (III). Aus I in CS_2 u. Brom. Nadeln aus verd. A.,

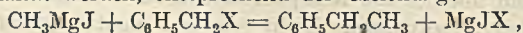


F. 124—125°, l. in den gewöhnlichen organ. Lösungsm., unl. in W. *Acetat*. Durch Acetylieren mit Acetylchlorid. Blättchen aus verd. A., F. 107—108°. *Benzoat*, $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{Br}_2\text{Cl}$. Darst. nach SCHOTTEN-BAUMANN. Blättchen aus 95%ig. A., F. 119 bis 120°. — *3,3'-Dichlor-2,6,2',6'-tetramethoxybiphenochinon*, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{Cl}_2$ (II). Aus I durch Oxydation mit CrO_3 in Eg. Schuppen aus Eg., l. in h. Eg. u. Nitrobenzol, wl. in A., Ä., Bzl. u. k. Eg. — *3-Chlor-5-brom-2,6-dimethoxy-p-benzochinon*. Darst. durch Oxydation von III in CS_2 mit CrO_3 . Gibt bei der Red. mit SO_2 in Aceton *3-Chlor-5-brom-2,6-dimethoxyhydrochinon*, Nadeln aus verd. A., F. 146°, das mit Acetylchlorid ein *Diacetat*, $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{BrCl}$, vom F. 85—86° liefert. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 2719—21. Pullman, Washington, State College.) KINDSCHER.

Reynold C. Fuson, *Die Kuppelungsreaktion des Grignardreagens. II. Methylmagnesiumjodid und die Benzylhalide*. (I. vgl. S. 24.) Vf. studierte die Rkk. zwischen *Methyl-MgJ* u. Benzylhaliden quantitativ, um festzustellen, ob sie nach einer der folgenden Gleichungen oder in anderer Weise verlaufen:



Bei der Behandlung von *Benzylchlorid* mit *Methyl-MgJ* hatte SPÄTH (Monatshefte f. Chemie 34. 1965 [1913]) 37% *Äthylbenzol*, große Mengen *Dibenzyl* u. *1,2,3-Triphenylpropan* erhalten. Nach dem Vf. scheint letztere Verb. aber durch eine Nebenrk. zu entstehen. Hingegen wurde bei der Rk. noch die B. von *Äthan* beobachtet. Unter den vom Vf. angewendeten Bedingungen waren *Dibenzyl*, *Äthylbenzol* u. *Äthan* die einzigen Prodd. Der für die Verss. verwendete App. gestattete eine genaue Messung der bei der Rk. entwickelten Gasmenge, obgleich mit *Diäthyläther* als Lösungsm. gearbeitet wurde. *Dibenzyl* u. *Äthylbenzol* wurden durch fraktionierte Dest. getrennt. Bei Verwendung von *Benzylchlorid*, *-bromid* u. *-jodid* ergab sich folgendes: Nahezu 25% des Benzylhalids werden, entsprechend der Gleichung:



methyliert. Da aber bei der Trennung von *Äthylbenzol* u. *Dibenzyl* erhebliche Verluste auftreten, dürfte die wahre Menge näher bei 30% als 25% liegen. *Äthan* u. *Dibenzyl* treten in äquimol. Mengen auf. Etwa 65% des angewendeten Benzylhalids gehen in *Dibenzyl* über. *Methyl-MgJ* u. Benzylhalid reagieren im äquimol. Verhältnis, so daß die Kuppelungsrk. nach der 1. der oben angegebenen Gleichungen verläuft. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 2681—89. Cambridge, Massachusetts, Univ.) KIND.

W. R. Kirner, *Der Einfluß der Struktur von organischen Haliden auf ihre Reaktionsgeschwindigkeit mit anorganischen Haliden. I. Der Einfluß der Oxy-, Phenoxy- und Benzoyloxygruppe*. (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 488; C. 1925. I. 1714.) Die Verss. bestätigten die früheren Ergebnisse des Vfs. Auch in der neu studierten Serie ergab es sich, daß die Rk.-Fähigkeit des Cl-Atoms mit der durch Einschaltung von Methylengruppen bewirkten Entfernung zwischen Cl u. der funktionellen Gruppe (A) wechselt. Der Grad u. der Umfang dieser Änderung der Rk.-Fähigkeit ist eine Funktion des Charakters von A. Bei einigen Gruppen ist diese Änderung wohl definiert, in anderen Fällen ist sie schwach. Man kann die Gruppen in folgender Reihenfolge mit

fallender Aktivität einordnen: $C_6H_5CO- > C_2H_5OCO- > CH_3COO- > HO- > C_6H_5- > C_6H_5COO- > C_6H_5O- > CH_3-$. Diese Reihenfolge ist aber nicht absol., denn es treten Änderungen ein, wenn die Gruppen in einiger Entfernung vom Cl-Atom stehen. So kann eine Gruppe das Cl-Atom in höherem Maße aktivieren, wenn sie diesem nahesteht, als eine andere Gruppe, aber letztere kann bei größerer Entfernung in der C-Kette noch wirksam sein, während dies die erste nicht mehr ist. Die Reinigung der Reagentien, die Art der Best. der Rk.-Geschwindigkeiten, die Konz. u. das Verf. zur Berechnung der Konst. der Rk.-Geschwindigkeit u. der Temp.-Koeffizienten waren dieselben, wie sie in früheren Arbeiten bereits beschrieben wurden.

Versuche. *Methylenchlorhydrin* ist zu unbeständig, als daß Messungen ausgeführt werden konnten. *Äthylenchlorhydrin* wurde durch systemat. fraktionierte Dest. gereinigt u. gab ein reines Material vom Kp. 127—127,5°. *Trimethylenchlorhydrin* des Handels gab selbst nach 6-monatigem Stehen über entwässertem Na_2SO_4 u. 6-maliger Vakuumdest. kein analysenreines Material (Geh. an reiner Verb. ca. 97%). Die Messungen der Rk.-Geschwindigkeit mit KJ ergaben, daß das Chlorhydrin mit ungerader Anzahl von Methylengruppen die reaktionsfähigere Verb. ist. — Vers. zur Darst. von *Phenoxyethylchlorid* mißlingen. Bei Einw. einer k. wss. Lsg. von *Na-Phenolat* auf *Chlormethylacetat* entstand nicht das erwartete Phenoxyethylacetat, sondern *Phenylacetat* (45%). — β -*Phenoxyäthylalkohol*. Darst. aus *Na-Phenolat* u. *Äthylenchlorhydrin*, Ausbeute 84%. Kp.₂₀ 128—130°. Liefert mit Thionylchlorid u. Pyridin β -*Phenoxyäthylchlorid*, C_8H_9OCl , vom Kp.₂₆ 122,3°. — γ -*Phenoxypropylalkohol*. Darst. aus *Na-Phenolat* u. *Trimethylenchlorhydrin*. Ausbeute 80%. Kp.₂₅ 147—148°. Mit Thionylchlorid u. Pyridin liefert er γ -*Phenoxypropylchlorid*, $C_9H_{11}OCl$, vom Kp.₂₅ 139°. — δ -*Phenoxybutylchlorid*, $C_{10}H_{13}OCl$. Darst. aus δ -*Phenoxybutylalkohol*, Thionylchlorid u. Pyridin, Ausbeute 80%. Kp.₂₄ 157°. — Die Messungen der Rk.-Geschwindigkeit mit KJ in der Phenoxyalkylehloridreihe ergaben, daß die Phenoxygruppe eine Änderung der Rk.-Fähigkeit des Chloratoms herbeiführt. Die Wrkg. ist aber schwach u. die Rk.-Fähigkeit des Halogens ist in diesen Verbb. gering. — α -*Chlormethylbenzoat*, $C_8H_7O_2Cl$, Darst. nach ULICH u. ADAMS (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 661; C. 1921. I. 942). Kp.₁ 89°. Daneben entsteht *Methylenäbenzoat*. — β -*Chloräthylbenzoat*, $C_9H_9O_2Cl$. Darst. durch Erhitzen von *Benzoylchlorid* mit *Äthylenchlorhydrin*. Ausbeute 84,5%, Kp.₂ 118—120°. — γ -*Chlorpropylbenzoat*, $C_{10}H_{11}O_2Cl$. Darst. analog vorst. Verb. Ausbeute 84%. Kp.₂ 133—134°. — Die Messungen in der Benzoyloxyalkylchloridreihe ergaben folgendes: Durch Beobachtung der ausgeschiedenen KCl-Menge war es augenscheinlich, daß die Rk. zwischen KJ u. dem organ. Chlorid stufenweise verzögert wird. Der Grund hierfür konnte nicht festgestellt werden, doch scheint es möglich, daß hier nicht ein einfacher Ersatz stattfindet, wie dies bei den vorher untersuchten Verbb. der Fall war. Wenn auch keine gut übereinstimmenden Ergebnisse beim α -Chlormethyl- u. γ -Chlorpropylbenzoat erhalten werden konnten, so ergibt sich doch klar, daß die erstere Verb. viel rascher als die zweite u. beide rascher als β -Chloräthylbenzoat reagieren. Es besteht also eine deutliche Änderung in der Rk.-Fähigkeit des ω -Halogenatoms, u. die Benzoyloxygruppe ist eine ziemlich kräftig aktivierende Gruppe. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 2745—53. Houston [Tex.], Rice Inst.)

KINDSCHER.

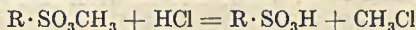
Louis Desvergues, *Über einige physikalische Eigenschaften von Nitroderivaten*. (Vgl. Moniteur scient. [5] 15. 149; C. 1925. II. 2051.) *2,4,6-Trinitrobenzoesäure*. F. 228,5—229,0° (bloc). Löslichkeit (g Substanz in 100 g Lösungsm.): W.: 2,053 (23,5°), 4,180 (50°). Die folgenden Zahlen gelten für 25°. Essigester: 21,053; Aceton: 22,122; A. von 96°: 27,534; absol. A.: 26,590; CH_3OH : 50,601; Bzl.: 0,308; Chlf.: 0,371; absol. Ä.: 14,706; CS_2 : 0,136; CCl_4 : 0,070; Toluol: 0,376. Die erst hellgrüne Lsg. in Pyridin wird unter Entw. eines stechend riechenden Gases fast schwarz u. liefert nach Verdunsten *1,3,5-Trinitrobenzol*, aus Bzl., F. 122,3°. — *2,4,6-Trinitroäthylanilin*,

$(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{NHC}_2\text{H}_5$. F. 81,4—81,6° (bloc). E. 81,2—81,3°. Löslichkeit: W.: 0,010 (19°), 0,031 (50°), 0,146 (100°). Die folgenden Zahlen gelten für 24°. Essigester: 40,668; Aceton: 123,996; A. von 96°: 0,812; absol. A.: 1,114; CH_3OH : 1,950; Bzl.: 107,962; Chlf.: 74,693; absol. Ä.: 2,568; Pyridin: 125,469; CS_2 : 0,942; CCl_4 : 0,898; Toluol: 64,180. Die Pyridinlsg. hinterläßt gelbbraune Krystalle, F. 79,6°, u. goldgelbe Blättchen, F. 82,6°. — *2,4,6-Trinitrodiäthylanilin*. F. 166,5—167,0° (bloc). Löslichkeit: W.: Spuren (20°), 0,005 (50°), 0,020 (100°). Die folgenden Zahlen gelten für 20°. Essigester: 2,529; Aceton: 4,209; A. von 96°: 0,051; absol. A.: 0,115; CH_3OH : 0,150; Bzl.: 4,960; Chlf.: 3,664; absol. Ä.: 0,357; Pyridin: 5,697; CS_2 : 0,134; CCl_4 : 0,194; Toluol: 4,280. — *2,4,6,2',4'-Pentanitrophenyläther*. F. 210,0—210,5° (bloc). Löslichkeit: W.: 0,007 (27°), 0,017 (50°), 0,095 (100°). Dabei teilweise Hydrolyse zu Di- u. Trinitrophenol. Die folgenden Zahlen gelten für 23 u. 50°. Essigester: 6,704 u. 7,46; Aceton: 19,985 u. 36,08; A. von 96°: 0,449 u. 1,25 (bei längerer Einw. Alkoholyse); absol. A.: 0,588 u. 0,91; Bzl.: 0,530 u. 0,87; Chlf.: 0,226 u. 0,30; CH_3OH : 1,682 u. 3,06 (Alkoholyse); absol. Ä.: 0,256 (23°); Pyridin: 45,41 (23°) (Lsg. hinterläßt schwarzes, zähes Prod.); CS_2 : 0,023 (23°); CCl_4 : 0,023 u. 0,06; Toluol: 0,667 u. 1,35. — *2,4,6-Trinitrophenyläthylnitramin*, $(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{NO}_2)$. F. 95,7—95,8° (bloc). Löslichkeit: W.: 0,006 (22°), 0,026 (50°), 0,271 (100°). Dabei Hydrolyse. Die folgenden Zahlen gelten für 25 u. 50°. Essigester: 50,688 u. 108,97; Aceton: 146,033 u. 339,98; A. von 96°: 1,151 u. 4,56; absol. A.: 1,627 u. 4,60; CH_3OH : 4,202 u. 11,64; Bzl.: 19,770 u. 62,59; Chlf.: 3,110 u. 12,58; absol. Ä.: 1,327 (25°); Pyridin: 17,797 u. 258,92 (Lsg. hinterläßt rotbraunes, Pikrinsäure enthaltendes Prod.); CS_2 : 0,067 (25°); CCl_4 : 0,051 u. 0,288; Toluol: 11,948 u. 42,17. (Moniteur scient. [5] 16. 201—08.) LINDENBAUM.

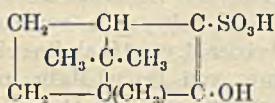
P. Peignier, *Über das Drehungsvermögen des Borneols, Isoborneols und einiger Ester derselben*. (Vgl. VAVON u. PEIGNIER, S. 1413.) Vf. hat *Borneol* u. *Isoborneol* sowie einige ihrer Ester bzgl. der Veränderung des Drehungsvermögens als Funktion des Lösungsm. miteinander verglichen. Die Drehungen wurden für die 3 Wellenlängen 578, 546 u. 436 (Hg-Linien) bestimmt. Im folgenden sind nur die extremen Werte angeführt; im übrigen muß auf das Original verwiesen werden. — *Borneol*. $c = 0,05$. In Eg.: $[\alpha]_{578}^{25} = -35^\circ$. In Pyridin: $[\alpha]_{578}^{15} = -42,2^\circ$. Rotationsdispersion $\alpha_{436} : \alpha_{578} = 1,97$ (Mittelwert, recht konstant). Bei $c = 0,2$ wurden nur wenig abweichende Werte gefunden. Ein Einfluß des Lösungsm. ist also vorhanden. LOWRY u. CUTTER (Journ. Chem. Soc. London 127. 614; C. 1925. I. 2537), welche eine Rotationsdispersion von 2,45 angeben, dürften ein unreines Prod. untersucht haben. — *Isoborneol*. 1. $c = 0,05$. In Eg.: $[\alpha]_{578}^{25} = -39,7^\circ$. In Cyclohexan: $[\alpha]_{578}^{21} = -22,7^\circ$. In Bzl.: $[\alpha]_{578}^{22} = -20,3^\circ$. 2. $c = 0,2$. In Eg.: $[\alpha]_{578}^{20} = -39,6^\circ$. In Cyclohexan: $[\alpha]_{578}^{21} = -29,6^\circ$. In Bzl.: $[\alpha]_{578}^{20} = -24,3^\circ$. $\alpha_{436} : \alpha_{578} = 1,85$ (Eg.) bis 1,74. Der Einfluß des Lösungsm. ist hier viel stärker als beim Borneol, wie schon HALLER (C. r. d. l'Acad. des sciences 112. 143 [1891]) gefunden hat. Die Lösungsm., welche in verd. Lsg. schwache Werte liefern, geben in konz. Lsg. höhere Werte (besonders Cyclohexan). Auch die Rotationsdispersion zeigt merkliche Verschiedenheiten; zwischen ihr u. dem Drehungsvermögen scheint eine Beziehung zu bestehen. Ein nach DARMOIS für die Wellenlängen 578 u. 436 hergestelltes Diagramm läßt darauf schließen, daß Isoborneol ebenso wie Campher (LUCAS, C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 378; C. 1926. I. 2579) in 2 Formen existiert. Daß keine Assoziation vorliegt, folgt daraus, daß in Eg. u. in Bzl. richtige Werte für das einfache Mol.-Gew. gefunden werden. — *Saurer Phthalsäurebornylester*. $c = 0,05$. In Essigester: $[\alpha]_{578}^{27} = -60,8^\circ$. In Bzl.: $-45,7^\circ$. $\alpha_{436} : \alpha_{578} = 2,04$ (Mittel). Bei $c = 0,2$ fast dieselben Werte. — *Benzoesäurebornylester*. $c = 0,05$. In Eg.: $[\alpha]_{578}^{26} = -49,3^\circ$. In Bzl.: -39° . Ohne Lösungsm.: $[\alpha]_{578}^{19} = -39,83^\circ$. $\alpha_{436} : \alpha_{578} = 1,88$. — *Saurer Bernsteinsäurebornylester* $c = 0,05$. In Eg.: $[\alpha]_{578}^{25} = +38^\circ$. In Bzl.: $+30,2^\circ$. $\alpha_{436} : \alpha_{578} = 1,91$. — *Isovaleriansäurebornylester*. $c = 0,05$. In Eg.: $[\alpha]_{578}^{25} = +41^\circ$. In Bzl.: $+33,4^\circ$. Ohne Lösungsm.: $+38,7^\circ$.

$\alpha_{436} : \alpha_{578} = 1,95$. — *Saurer Phthalsäureisobornylester*. $c = 0,05$. In Bzl.: $[\alpha]_{578}^{28} = -86,2^\circ$. In Chlf.: $[\alpha]_{578}^{19} = -80,5^\circ$. $\alpha_{436} : \alpha_{578} = 2,03$. Bei $c = 0,2$ wenig verschiedene Werte. — *Benzoesäureisobornylester*. $c = 0,05$. In Eg.: $[\alpha]_{578}^{26} = -87,4^\circ$. In Bzl.: $-76,9^\circ$. Ohne Lösungsm.: $[\alpha]_{578}^{16} = -79,2^\circ$. $\alpha_{436} : \alpha_{578} = 1,97$. — *Saurer Bornsteinsäureisobornylester*. $c = 0,05$. In Eg.: $[\alpha]_{578}^{24} = -58,7^\circ$. In Bzl.: $-49,7^\circ$. $\alpha_{436} : \alpha_{578} = 1,91$. — *Isovaleriansäureisobornylester*. $c = 0,05$. In Eg.: $[\alpha]_{578}^{24} = -63^\circ$. In Bzl.: $-53,8^\circ$. Ohne Lösungsm.: $[\alpha]_{578}^{21} = -53,15^\circ$. $\alpha_{436} : \alpha_{578} = 1,89$. — Ein Einfluß des Lösungsm. ist also auch bei den Estern vorhanden, jedoch bei den Isobornylestern längst nicht so stark wie beim Isoborneol u. auch geringer als bei den Bornylestern. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 39. 1235—43. Nancy, Fac. des Sc.) LB.

Marcel Frèrejacque, *Über Vaillantit als Mittel zur Sulfomethylierung. Gewinnung einer neuen aktiven Camphersulfonsäure*. Vorverss. zeigten, daß man mittels *Vaillantit*, $\text{Cl} \cdot \text{SO}_3\text{CH}_3$, aromatisiert. KW-stoffe mit ca. 60% Ausbeute in Sulfonsäuremethylester überführen kann. Die Ausbeute wird durch die Rk.:



vermindert, u. die Sulfonsäure kann weiter in das Sulfonyl übergehen. — Mit Campher bildet Vaillantit in der Kälte ein Additionsprod., welches beim Erhitzen den Ester liefert. Man arbeitet am besten in CCl_4 u. isoliert den Ester mit verd. NaOH. *Camphersulfonsäuremethylester*, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}(\text{SO}_3\text{CH}_3)$, Krystalle, F. 77° , sehr stabil, im gewöhnlichen Vakuum ohne Racemisierung sd., unl. in W., l. in NaOH, schwer versäufbar. Die Alkalilöslichkeit beruht offenbar auf der durch die SO_3 -Gruppe begünstigten Enolisierung. Der Ester liefert mit tertiären Basen (besonders Urotropin) in gewohnter Weise Salze. — Die freie Säure ist sl. u. gleicht den anderen Camphersulfonsäuren. Aus dem *Anilinsalz*, Krystalle aus Chlf., berechnet sich für die Säure $[\text{M}]_D = +194^\circ$. Dieses Salz zerfällt bei ca. 200° in d-Campher u. Sulfanilsäure. — Die Konst. der beiden bekannten Camphersulfonsäuren ist von WEDEKIND, SCHENK u. STÜSSER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1557; C. 1923. III. 769) bewiesen worden. Da der Ester



der neuen Säure von alkal. KMnO_4 zur gewöhnlichen Camphersäure oxydiert wird, so kommt der Säure nebenst. Konst. zu. Obwohl sie keine FeCl_3 -Rk. gibt, glaubt ihr Vf. wegen der Alkalilöslichkeit des Esters doch die Enolformel erteilen zu müssen. Eine solche dürfte übrigens auch für die Säure von REYCHLER zutreffen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 183. 607—09.)

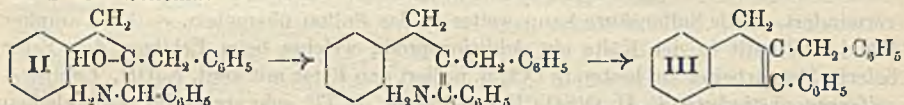
LINDENBAUM.

Antonio Angeletti, *Neue Derivate des Diphenyls. p-Iod-p-nitrodiphenyl*, $\text{JC}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$. B. durch Diazotieren einer Lsg. von p-Amido-p-nitrodiphenyl in verd. HCl u. Zers. des Diazotierungsprod. mit KJ u. nachfolgende Behandlung mit SO_2 zur Entfernung freien J. Gelbes Pulver, wl. in A., Bzl., Toluol, Ä., Aceton, PAe., scheidet sich aus den Lsgg. als amorphes rotes Pulver wieder aus. Nicht sublimierbar u. nicht destillierbar mit Dampf. Ll. in Eg., scheidet sich hieraus in leuchtend roten Krystallen, F. 206° , aus. — *p-Chlor-p-nitrodiphenyl*, $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$. B. durch Diazotieren von mit W. zur Paste angeriebenen p-Amino-p-nitrodiphenyl mit konz. NaNO_2 -Lsg. u. tropfenweisem Zugeben von 5-n. HCl bei 5° . Filtrat mit äquimolekularer Menge CuCl-Lsg. in der Kälte zersetzen, dann erwärmen. Es fällt ein gelbrotes Pulver, unl. in PAe., wl. in A., l. in Bzl., Toluol u. Essigsäure, ll. in Chlf., CCl_4 , Nitrobenzol u. Anilin. Aus allen Lsgg. scheidet es sich als rotbraunes, amorphes Pulver wieder aus. Sublimierbar u. mit Dampf destillierbar. Reinigung durch Sublimation. Hellgelbe Nadeln F. 143° . Der Sublimationsrückstand enthält Cu. (Giorn. Farm. Chim. 75. 260—63. Turin.)

GRIMME.

Fritz Bettzieche und Alfred Ehrlich, *Über die Einwirkung von Grignardreagens auf Aminosäuren*. 8. Mitt. (7. vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 150. 197; C. 1926. I. 1986.) Einw. von *Leucin* (als Esterhydrochlorid) auf $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ in Ä. (1 Stde., Wasserbad)

lieferte *2-Isobutyl-2-amino-1,1-diphenyläthanol-(I)*, $C_{18}H_{23}ON = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot OH$ (I), aus A. + W. F. 112,5°. Daraus mit C_6H_5COCl *2-Benzoyl-amino-2-isobutyl-1,1-diphenyläthanol-(I)*, $C_{25}H_{27}O_2N$, aus Eg. F. 184°. — I wird von sd. konz. HCl wie auch 10%ig. NaOH nicht angegriffen, durch konz. H_2SO_4 tritt teilweise Zers. unter Abspaltung von NH_3 u. B. eines Rk.-Prod. vom F. 32—34°, ll. in CH_3OH , Eg., PAe., ein. Durch HNO_2 wird I unter Gruppenwanderung übergeführt in *Isobutyl-desoxybenzoin*, $C_{18}H_{20}O = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$, aus Eg. bzw. A. F. 77°. Erhitzen von I mit W. (5 Stdn., 200°) spaltet in *Isoamylamin* u. *Benzophenon*. — Leucinesterhydrochlorid ergibt mit Benzyl-MgBr das *2-Isobutyl-2-amino-1,1-dibenzyläthanol-(I)*, $C_{20}H_{27}ON = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot C(CH_2 \cdot C_6H_5)_2 \cdot OH$ (II), aus wss. A. F. 102,5°. Spaltung durch W. im Rohr (5 Stdn., 160°) lieferte Isoamylamin u. *Dibenzylketon* (identifiziert als Oxim vom F. 121°). Beständig gegen sd. 10%ig. NaOH u. gegen konz. HCl bei 125°. Dagegen führte Erhitzen mit 10%ig. HCl auf 160° (5 Stdn.) zum *2-Benzyl-3-phenylinden*, $C_{22}H_{18}$ (III), aus CH_3OH F. 101°, nach dem Schema:



III krystallisiert in opt. negativen Prismen. Bei kurzem Einleiten von N_2O_3 (aus $KNO_3 + H_2SO_4$) entsteht ein isomerer *KW-stoff* $C_{22}H_{18}$, F. 92°, Nadeln, in der Längsrichtung auslöschend, in A., Ä., Lg. u. PAe. besser l. als III. Längeres Einleiten von N_2O_3 in eine äth. Lsg. von III ergibt unter starker Verharzung ein Anlagerungsprod., aus Bzl. F. 163—164°, dessen Analyse auf ein *Benzylphenyldinitroinden*, $C_{22}H_{18}O_4N_2$, stimmte. — Behandeln von III mit verd. wss. Permanganat lieferte Krystalle, aus A. F. 215°, in denen sehr wahrscheinlich ein *2-Benzyl-3-phenyldioxyinden*, $C_{22}H_{20}O_2$, vorlag. Energische Oxydation mit viel $KMnO_4$ ergab Benzoesäure u. *2-Benzoylbenzoesäure*, $C_{14}H_{10}O_3$, F. 126—127°, was die Indenstruktur von III erweist. — Die Tatsache, daß ω,ω -Dibenzylacetophenon weder von konz. Salz- noch von konz. Schwefelsäure angegriffen wurde, zeigte, daß dieses nicht bei der B. von III als Zwischenprod. auftritt. — *Mandelsäureäthylester* liefert bei Einw. von Benzyl-MgBr in Ä. (Wasserbad, 1 Stde.) das *2-Phenyl-1,2-dioxy-1,1-dibenzyläthan*, $C_{22}H_{22}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(CH_2 \cdot C_6H_5)_2 \cdot OH$, aus A. F. 116°. Unter Gruppenwanderung analog der Meerweinschen Pinakolinumlagerung entsteht daraus mit konz. HCl (5 Stdn., 145°) oder auch durch P_2O_5 das α,γ -Diphenyl- γ -benzylacetone, $C_{22}H_{20}O$, aus A. F. 77. (Ztschr. f. physiol. Ch. 160. 1—24. Leipzig, Univ.)

BEHRLE.

E. J. van der Kam, *Die Substitution des Halogenatoms und Alkyloxyradikale in 2-Chlor-(2-Brom-) und 2-Methoxy-(2-Äthoxy)-1,6,8-trinitronaphthalin und im 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol durch Aminoreste und andere Gruppen oder Atome.* (Vgl. S. 1272.) *2-Chlor-1,6,8-trinitronaphthalin* steht in bezug auf Ersetzbarkeit des Halogenatoms zwischen 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol u. 1-Chlor-2,4,6-trinitrobenzol. Er ist deshalb zur Kennzeichnung von *Alkoholen* u. *Aminen* geeignet. Die hierbei entstehenden Verbb. krystallisieren gut, schm. hoch u. sind wl.; die Derivv. der primären Amine sind leicht zu acetylieren. Eine ähnliche Parallele besteht bzgl. der Einw. von Aminen zwischen *2-Methoxy-1,6,8-trinitronaphthalin* u. *2,4-Dinitroanisol* bzw. -phenetol; NH_3 u. primäre aliph. Amine sowie Benzylamin, α - u. ω -Phenyläthylamin, Bornylamin, Camphylamin u. ac. Tetrahydro- β -naphthylamin reagieren leicht, sekundäre u. arom. Amine wirken nicht ein, z. B. Dimethylanilin u. Anilin bei 100°; bei 170° beginnende Zers. Piperidin wirkt dagegen bei 100° nach längerer Zeit ein. — Analog verhält sich *2-Äthoxy-1,6,8-trinitronaphthalin* gegen Methylamin u. Bornylamin. — Das Cl im *2-Chlor-1,6,8-trinitronaphthalin* reagiert leicht mit primären u. sekundären aliph. Aminen u. mit arom. Aminen (Anilin, Toluidine, Naphthylamine). Chlor-

u. Bromaniline wirken schwieriger, o-Nitroanilin u. o-Jodanilin kaum ein. — Das Cl läßt sich auch durch -S- u. -S₂- ersetzen.

Versuche. *1,6,8-Trinitro-2-oxynaphthalin*, $C_{10}H_4(NO_2)_3 \cdot OH$. Aus 1,6,8-Trinitro-2-chlornaphthalin in Aceton mit wss. NaOH oder aus 1,6,8-Trinitro-2-methoxynaphthalin mit HCl bei 180°. Hellgelb, F. 221°; färbt die Haut gelb. — *1,6,8-Trinitro-2-methoxynaphthalin*, $C_{10}H_4(NO_2)_3 \cdot OCH_3$. Fast farblos, F. 215°; ll. in Eg., Aceton, wl. in A., Bzl., Chlf., Ä., Lg. — *1,6,8-Trinitro-2-äthoxynaphthalin*, $C_{10}H_4(NO_2)_3 \cdot OC_2H_5$. Gelbe Krystalle aus A. oder Eg., F. 186°; ll. in Aceton, wl. in A., Chlf., Ä., PAe. — *1,6,8-Trinitro-2-phenoxynaphthalin*, $C_{16}H_9O_7N_3 = C_{10}H_4(NO_2)_3 \cdot OC_6H_5$. Aus $C_{10}H_4Cl(NO_2)_3$ in absol. A. mit Na u. Phenol. Hellgraue Nadeln aus Eg., F. 189°; ll. in Eg., Aceton, zl. in A., Ä., PAe. — *1,6,8-Trinitro-2-methoxynaphthalin* wurde bei den Verss. über Ersatz von OCH_3 durch Aminreste mit der äquivalenten Menge Amin erhitzt; bei *1,6,8-Trinitro-2-chlornaphthalin* wurden 2 Äquivalente Amin angewandt. Vers.-Tempp. vgl. im Original. — *1,6,8-Trinitro-2-aminonaphthalin*, $C_{10}H_6O_6N_4 = C_{10}H_4(NO_2)_3 \cdot NH_2$. Hellgelb, gibt Verb. mit 1 Mol. Aceton, F. 300° (Zers.). — *1,6,8-Trinitro-2-naphthylmethylamin*, $C_{11}H_9O_6N_4 = C_{10}H_4(NO_2)_3 \cdot NHCH_3$. Rotbraun, F. 257° (Zers.). — *1,6,8-Trinitro-2-naphthyläthylamin*, $C_{12}H_{10}O_6N_4 = C_{10}H_4(NO_2)_3 \cdot NH \cdot C_2H_5$. Orange oder hellbraune Nadeln, F. 216°. — *Propylaminverb.*, $C_{13}H_{12}O_6N_4 = C_{10}H_4(NO_2)_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Braunorange, faszrig, F. 186°. — *n-Butylaminverb.*, $C_{14}H_{14}O_6N_4$. Gelbe Nadeln, F. 156°. — *n-Amylaminverb.*, $C_{15}H_{16}O_6N_4$. Hellorange, F. 181°. — *n-Heptylaminverb.*, $C_{17}H_{20}O_6N_4$. Gelbe Nadeln oder Tafeln, F. 136°. — *Isopropylaminverb.*, $C_{13}H_{12}O_6N_4$. Gelb, F. 209°. — *Isobutylaminverb.*, $C_{14}H_{14}O_6N_4$ [steht im Original mit diesem Namen u. der Formel $C_{10}H_4(NO_2)_3 \cdot NH \cdot CH \cdot (CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. D. Ref.]. Rotbraun, F. 179°; aus A. wurde eine gelbe Form erhalten. — *Isöamylaminverb.*, $C_{15}H_{16}O_6N_4$. Gelbe Nadeln, F. 164°. — *Allylaminverb.*, $C_{13}H_{10}O_6N_4$. Braune Nadeln, F. 158°. — *Dimethylaminverb.*, $C_{12}H_{10}O_6N_4$. Hellgelbe Nadeln, F. 226°. — *Diäthylaminverb.*, $C_{14}H_{14}O_6N_4$. Rotbraune Nadeln, F. 135°, in Lsg. u. bei höherer Temp. unbeständig. — *Dipropylaminverb.*, $C_{16}H_{18}O_6N_4$. Rot, F. 135°. — *Diisobutylaminverb.*, $C_{18}H_{22}O_6N_4$. Rotbraune Tafeln, F. 173°. — *Piperidinverb.*, $C_{15}H_{14}O_6N_4$. Dunkelbraun, F. 198° (Zers.). — *Anilinverb.*, $C_{16}H_{10}O_6N_4$. Orange Tafeln, F. 247°. — *o-Toluidinverb.*, $C_{17}H_{12}O_6N_4$. Orange Nadeln u. Tafeln, F. 199°. — *m-Toluidinverb.*, $C_{17}H_{12}O_6N_4$. Orange, F. 234°. — *p-Toluidinverb.*, $C_{17}H_{12}O_6N_4$. Orangerote Tafeln, F. 233°. — *m-Nitroanilinverb.*, $C_{16}H_9O_6N_5$. Gelbbraune Nadeln, F. 251°. — *p-Nitroanilinverb.*, $C_{16}H_9O_6N_5$. Orange, F. 250°. — *o-Chloranilinverb.*, $C_{16}H_9O_6N_4Cl$. Violett, F. 216°. — *m-Chloranilinverb.*, $C_{16}H_9O_6N_4Cl$. Orange, F. 239°. — *p-Chloranilinverb.*, $C_{16}H_9O_6N_4Cl$. Hellorange, F. 230°. — *o-Bromanilinverb.*, $C_{16}H_9O_6N_4Br$. Violette Nadeln, F. 216° (Zers.). — *m-Bromanilinverb.*, $C_{16}H_9O_6N_4Br$. Hellbraune Tafeln, F. 235° (Zers.). — *p-Bromanilinverb.*, $C_{16}H_9O_6N_4Br$. Rotbraune Nadeln, F. 245° (Zers.). — *m-Jodanilinverb.*, $C_{16}H_9O_6N_4J$. Dunkelbraun, F. 249° (Zers.). — *p-Jodanilinverb.*, $C_{16}H_9O_6N_4J$. Hellbraune Nadeln, F. 257° (Zers.). — *Benzylaminverb.*, $C_{17}H_{12}O_6N_4$. Hellgelbe Nadeln, F. 238°. — *α-Phenyläthylaminverb.*, $C_{18}H_{14}O_6N_4$. Gelb, F. 219°. — *ω-Phenyläthylaminverb.*, $C_{18}H_{14}O_6N_4$. Hellgelbe Nadeln, F. 219°. — *Methylanilinverb.*, $C_{17}H_{12}O_6N_4$. Tieforange, F. 201°. — *Äthylanilinverb.*, $C_{18}H_{14}O_6N_4$. Ockerfarbige Tafeln, F. 181°. — *α-Naphthylaminverb.*, $C_{20}H_{12}O_6N_4$. Rubinrot, F. 245°. — *β-Naphthylaminverb.*, $C_{20}H_{12}O_6N_4$. Dunkelrot, F. 243° (Zers.). — *ac-Tetrahydro-β-naphthylaminverb.*, $C_{20}H_{16}O_6N_4$. Orange, F. 258°. — *Bornylaminverb.*, $C_{20}H_{22}O_6N_4$. Gelbe Tafeln, F. 288° (Zers.). — *Camphylaminverb.*, $C_{20}H_{22}O_6N_4$. Gelbe Tafeln, F. 210°.

1,6,8-Trinitro-2-acetylaminonaphthalin, $C_{12}H_8O_7N_4 = C_{10}H_4(NO_2)_3 \cdot NH \cdot COCH_3$. Hellgelbe, fast farblose Krystalle aus Eg., F. 239–240°; ll. in Eg., Aceton, wl. in A., PAe. Gibt mit Alkalien tiefrote Lsgg., wahrscheinlich unter B. einer Isonitroverb. — *1,6,8-Trinitro-2-acetylpropylaminonaphthalin*, $C_{15}H_{14}O_7N_4 = C_{10}H_4(NO_2)_3 \cdot N(CO \cdot CH_2)_2$.

C_3H_7 . Hellgelb, F. 179—180° (aus Eg.), ll. in Aceton, wl. in Bzl., PAe., Chlf., Ä., A., unl. in PAe., CS₂. 1,6,8-1',6',8'-Hexanitrodinaphthylsulfid, $C_{20}H_8O_{12}N_6S = C_{10}H_4 \cdot (NO_2)_2 \cdot S \cdot C_{10}H_4(NO_2)_2$. Aus $C_{10}H_4Cl(NO_2)_3$ in A. mit Na₂S. Hellgrau, unl. in organ. Mitteln, zers. sich bei 296—300° ohne zu schm. — 1,6,8,1',6',8'-Hexanitrodinaphthyl-disulfid, $C_{20}H_8O_{12}N_6S_2 = C_{10}H_4(NO_2)_3 \cdot S \cdot S \cdot C_{10}H_4(NO_2)_3$. Aus $C_{10}H_4Cl(NO_2)_3$ in A. mit Na₂S₂-Lsg. Nadeln aus Eg., zers. sich bei 255—257° ohne zu schm.

Vf. beschreibt eine Reihe Verb. aus Aminen u. 2,4-Dinitrochlorbenzol: Butylaminverb., $C_{10}H_{13}O_4N_3 = C_6H_3(NO_2)_2 \cdot NH \cdot C_4H_9$. Gelbe Nadeln, F. 90°. — n-Amylaminverb., $C_{11}H_{15}O_4N_3$. Hellgelb, F. 81°. — Heptylaminverb., $C_{13}H_{19}O_4N_3$. Gelb, F. 20°. — Isoamylaminverb. Gelbe Tafeln u. Nadeln. F. 91°. — m-Nitroanilinverb., $C_{12}H_8O_4N_4$. Gelb, F. 186° (Zers.). — o-Chloranilinverb., $C_{12}H_8O_4N_3Cl$. Hellbraune Nadeln, F. 150°. — m-Chloranilinverb., $C_{12}H_8O_4N_3Cl$. Gelb, F. 184°. — p-Chloranilinverb., $C_{12}H_8O_4N_3Cl$. Rote Nadeln, F. 167°. Ist auch gelb, amorph, zu erhalten. — o-Bromanilinverb., $C_{12}H_8O_4N_3Br$. Hellgelb, fasrig, F. 161°. — m-Bromanilinverb., $C_{12}H_8O_4N_3Br$. Gelb, fasrig, F. 178°. — p-Bromanilinverb., $C_{12}H_8O_4N_3Br$. Rote Nadeln, F. 158°, auch gelb zu erhalten. — m-Jodanilinverb., $C_{12}H_8O_4N_3J$. Dunkelbraune Nadeln, F. 133°. — p-Jodanilinverb., $C_{12}H_8O_4N_3J$. Gelb, F. 176°. — α-Phenyläthylaminverb., $C_{11}H_{13}O_4N_3$. Gelb, F. 118°. — ac-Tetrahydro-β-naphthylaminverb., $C_{16}H_{15}O_6N_3$. Gelb, F. 152°. — Bornylaminverb., $C_{10}H_{21}O_6N_3$. Gelb, F. 142°. — Camphylaminverb., $C_{16}H_{21}O_6N_3$. Hellgelb, F. 103°. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 45. 722—33.) OSTERTAG.

E. J. van der Kam, Über die Beziehung zwischen Schmelzpunkt und chemischer Konstitution. Die in der vorst. Abhandlung beschriebenen Derivv. des 1,6,8-Trinitro-β-naphthylamins u. des 2,4-Dinitroanilins werden auf Regelmäßigkeiten der FF. untersucht. Die Regeln von FRANCHIMONT (Rec. trav. chim. Pays-Bas 16. 126 [1897]) u. EIJKMAN (Chem. Weekblad 2. 59; C. 1905. I. 814) werden bestätigt u. erweitert. — Einführung einer Alkylgruppe erniedrigt den F., schwere Alkylgruppen wirken stärker; die Amylgruppe verhält sich abnorm. Eine zweite Alkylgruppe erniedrigt weiter; es ist ziemlich bedeutungslos, ob beide H-Atome durch gleiche Radikale oder 1 H-Atom durch ein Radikal doppelter C-Zahl ersetzt werden. Strukturisomerie der Radikale hat keine ausgeprägte Wrkg. Die Allylderivv. schm. tiefer als die Propylderivv. Trinitronaphthylpiperidin u. Dinitrophenylpiperidin schm. höher als die isomeren Amyl- oder Isoamylverb. — Substitution im Phenylrest der aromat. Verb. zeigt keinen wesentlichen Einfluß der Stellung. — Alkylierung oder Arylierung mit Resten, die größer sind als das Ausgangsmolekül, bewirkt große Unregelmäßigkeiten der Schmelzpunktskurven. — Die Äther des 1,6,8-Trinitro-2-oxynaphthalins folgen den Regeln von FRANCHIMONT. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 45. 734—44. Leiden, Univ.) OSTERTAG.

F. Wessely und F. Sigmund, Untersuchungen über α-Amino-N-carbonsäureanhydride. III. Mitt. Zur Kenntnis höhermolekularer Verbindungen. (II. vgl. S. 2432.) Durch die Einw. von Wasserdampf bei Zimmertemp. auf Sarkosin-N-carbonsäureanhydrid entsteht neben 7,2% Sarkosin u. 4% Sarkosinanhydrid eine hygroskop. amorphe Verb., deren Mol.-Gew. in schmelzendem Phenol größer ist als 350. Das Sarkosinanhydrid läßt sich mit Ä.-Chlf. ausziehen. Unterwirft man das Rk.-Prod. bei 140—150° Badtemp. der Sublimation, so verwandelt sich auch die unbekannte Verb. in Sarkosinanhydrid. Es wird vermutet, daß der höher molekulare Körper ein unbekanntes polymeres Sarkosinanhydrid sei, vielleicht $\left[\begin{array}{c} CH_2 \cdot N - CH_2 \\ | \\ CO \end{array} \right]_n$, $n > 2$

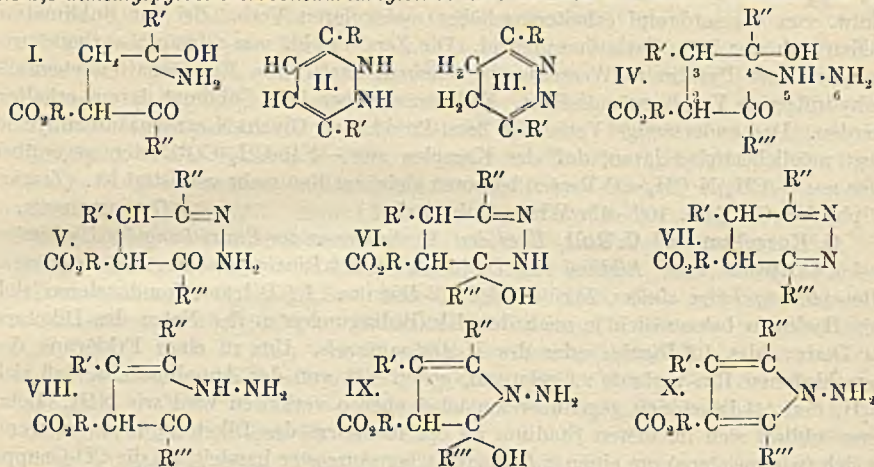
$M > 350$, vielleicht auch, aber weniger wahrscheinlich ein Pentasarkosylsarkosin: $CH_3 \cdot NH \cdot CH_2CO \cdot [(CH_3) \cdot N \cdot CH_2 \cdot CO]_4 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot COOH$. Durch Einw. von Piperidin auf Sarkosin-N-carbonsäureanhydrid bei Zimmertemp. entsteht eine in W. u.

A. II., in Chlf., Pyridin u. Phenol weniger I., in Ä. unl. Verb., F. 200—240°, welche ebenfalls die Zus. eines Sarkosinanhidrids zeigt u. in schmelzendem Phenol das Mol.-Gew. von 630 hat; das nach BARGER-RAST in W. ermittelte Mol.-Gew. war bedeutend größer. Die Verb. ist nicht einheitlich u. zum großen Teil nicht ident. mit der bei der Einw. von Wasserdampf erhaltenen höher molekularen Verb. Bei der Sublimation bilden sich nur 20% Sarkosinanhidrid. Die Zers.-Prodd. von Glycin-N-carbonsäureanhydrid mit Pyridin u. Wasserdampf scheinen nach ihren Eigenschaften ebenfalls anhydridartige Verbb. zu enthalten. Es konnte jedoch kein Sublimat daraus erhalten werden. Das andersartige Verh. der Zers.-Prodd. aus Glycin-N-carbonsäureanhydrid liegt möglicherweise daran, daß der Komplex aus $-\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}$ -Resten gegenüber dem aus $-(\text{CH}_2)_n\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}$ -Resten bei sonst gleichem Bau mehr verfestigt ist. (Ztschr. f. physiol. Ch. 159. 102—19. Wien, Univ.-Labor.) GUGGENHEIM.

G. Korschun und **C. Roll**, *Über den Mechanismus der Einwirkung des Hydrazins auf 1,4-Diketone unter Bildung von Derivaten des 1,2-Diazins und von Aminopyrrolen. Absorptionsspektren einiger Derivate des 1,2-Diazins. 1,4-Diketone* kondensieren sich mit Hydrazin bekanntlich je nach den Rk.-Bedingungen u. der Natur des Diketons zu Deriv. des 1,2-Diazins oder des *N*-Aminopyrrols. Um zu einer Erklärung des verschiedenen Rk.-Verlaufs zu gelangen, gehen Vff. von der Annahme aus, daß sich N_2H_4 den 1,4-Diketonen gegenüber zunächst ebenso verhalten wird wie NH_3 . Letzteres addiert sich im ersten Stadium an die Ketoform des Diketons, u. zwar, wenn es sich (wie meistens) um einen α,β -Diacylcarbonsäureester handelt, an die CO-Gruppe des β -Acyls unter B. von I. (vgl. dazu BORSCHÉ u. FELS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3877 [1906]). Darauf entsteht unter Abspaltung von $2\text{H}_2\text{O}$ erst ein ungesätt. Aminoketon u. schließlich ein Pyrrolderiv. Daß auch N_2H_4 im allgemeinen nur mit der Ketoform des Diketons reagiert, ist daraus zu folgern, daß die resultierenden Dihydro-1,2-diazine nicht 1,2-Dihydroderiv. (II.), sondern 4,5-Dihydroderiv. (III.) sind. Als primäres Rk.-Prod. wäre also IV. anzusehen. In zweiter Phase wird H_2O abgespalten unter Zusammentritt des OH in 4 mit einem H-Atom entweder aus Stellung 5 oder 3. Im ersten Falle entsteht ein Hydrazon (V.) u. aus diesem über VI. ein 4,5-Dihydro-1,2-diazin (VII.). Im zweiten Falle bildet sich ein Hydrazid (VIII.) u. aus diesem, da der H des NH beweglicher ist als der des NH_2 , über IX. ein *N*-Aminopyrrol (X.). So erhält man aus *Diacetpropionsäureester* ($\text{R}' = \text{H}$, R'' u. $\text{R}''' = \text{CH}_3$) u. *Diacelbernsäureester* ($\text{R}' = \text{CO}_2\text{R}$, R'' u. $\text{R}''' = \text{CH}_3$) in a l k o h. Lsg. Verb. VII., dagegen in essigsaurer Lsg. Verb. X. Im letzteren Falle wird infolge der Bindung der $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ an die NH-Gruppe die im allgemeinen größere Beweglichkeit des am NH haftenden H-Atoms verringert, so daß das OH nunmehr mit dem H-Atom in 3 austritt. — Auch durch Veränderung von R' u. R'' wird die Beweglichkeit der H-Atome in 3 u. 5 beeinflusst. So liefern *Phenacylacetylgeste*r ($\text{R}' = \text{H}$, $\text{R}'' = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}''' = \text{CH}_3$) u. *Phenacylbenzoylgeste*r ($\text{R}' = \text{H}$, R'' u. $\text{R}''' = \text{C}_6\text{H}_5$) unter allen Bedingungen Verb. VII. Das C_6H_5 beansprucht die Affinität des 4-C stärker als CH_3 , die Bindung zwischen 3-C u. 4-C wird schwächer, die der H-Atome in 3 daher fester. Bei letztgenanntem Ester konnte übrigens das intermediäre Hydrazon isoliert werden (vgl. PAAL u. KÜHN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4598 [1907]). Auch aus *Phenacylacetone*, $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, *Diphenacyl*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, u. *Desylacetophenon*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, erhält man nur Verb. VII. Andererseits liefert *Diacet-n-buttersäureester* (R' , R'' u. $\text{R}''' = \text{CH}_3$) nur eine Verb. X., offenbar weil der 3-C durch das CH_3 stärker abgesätt. u. folglich das daran haftende H-Atom beweglicher wird. — Da die B. des einen oder anderen Endprod. von unbeträchtlichen Ursachen abhängt, ist zu erwarten, daß die Bildungs- u. Verbrennungswärmen der einander entsprechenden Verb. VII u. X. übereinstimmen. Dies scheint auch zuzutreffen (vgl. nachst. Ref.).

Ein sicheres u. bequemes Verf. zur Konst.-Ermittlung dieser Isomeren ist die

Best. der Absorptionsspektren (vgl. dazu Bull. Soc. Chim. de France [4] 37. 130; C. 1925. I. 1564). Verglichen wurden folgende Verbb.: 1. 3,6-Dimethyl-4,5-dihydro-1,2-diazin-4-carbonsäureäthylester, 3,6-Dimethyl-1,2-diazin-4-carbonsäureäthylester u. 1-Amino-2,5-dimethylpyrrol-3-carbonsäureäthylester. Die Kurven der beiden Diazine sind im



Vergleich zu der des Pyrrols stark nach Rot verschoben. Die des Dihydrodiazins weist eine tiefe, breite Bande, die des Diazins zwei ziemlich starke Banden, dagegen die des Pyrrols nur wenig hervortretende Banden auf. Die zweite Bande des Diazins liegt fast bei denselben Wellenlängen wie die deutlichste Bande des Pyrrols. — 2. Die entsprechenden 4,5- bzw. 3,4-Dicarbonsäureester. Die Kurven bieten ein den vorigen ähnliches Bild. Die erste Bande des Diazinmonocarbonsäureesters fällt mit der ersten des Diazindicarbonsäureesters zusammen. Die Spektren des Dihydrodiazins sind in neutraler u. saurer Lsg. gleich, es besitzt also keine bas. Eigenschaften. — 3. 3-Methyl-6-phenyl-4,5-dihydro-1,2-diazin-4-carbonsäureäthylester, 1-Phenylamino-2-methyl-5-phenylpyrrol-3-carbonsäureäthyl- u. -methyl-ester u. die entsprechende Säure. Auch hier dieselbe auffallende Verschiedenheit der Spektren. — Schließlich zeigt ein Vergleich der Kurven der drei Dihydrodiazine, daß die der beiden Dimethylverbb. fast zusammenfallen, daß also die Einführung eines $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ fast ohne Wrkg. ist, während Ersatz von CH_3 durch C_6H_5 eine merkliche Verschiebung nach Rot verursacht, ohne die Intensität der Absorption zu beeinflussen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 39. 1223—35.) Lb.

A. Gouder und C. Roll, Über die Verbrennungswärmen der Aminopyrrole und 1,2-Diazine. (Vorl. Mitt.) (Vgl. vorst. Ref.) Die Verbrennungswärmen des 1-Amino-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäureäthylesters, 3,6-Dimethyl-4,5-dihydro-1,2-diazin-4,5-dicarbonsäureäthylesters u. 3,6-Dimethyl-4,5-dihydro-1,2-diazin-4-carbonsäureäthylesters wurden bestimmt u. folgende Mittelwerte gefunden: 1578,1, 1585,4 u. 1246,4 cal. Die Werte der beiden Isomeren stimmen also fast überein. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 39. 1222—23. Jekaterinoslaw, Inst. des mines.) LINDENBAUM.

V. Hasenfratz und R. Sutra, Über einige Derivate des Harmalols und Harmols. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 703; C. 1926. I. 3157.) Harmalol, $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_2(\text{OH})$, u. Harmol, $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_2(\text{OH})$, sind von FISCHER u. TÄUBER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22. 638 [1889]) durch Entmethylierung von Harmalin u. Harmin erhalten worden. — Mit verd. H_2SO_4 liefern sie Harmalolsulfat, $(\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{ON}_2)_2\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, gelbe Nadeln, wl. in k., l. in h. W. mit grüner Fluorescenz, u. Harmolsulfat, $(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{ON}_2)_2\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, farblose Nadeln, swl. auch in sd. W. mit violetter Fluorescenz. Mit konz. H_2SO_4 (aus Harmalol in der Kälte, aus Harmol auf Wasserbad, dann in W. gießen) entstehen dagegen: Harmalolsulfonsäure, $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$, gelbe Nadeln; in W. schwache, in

Alkalien starke grüne Fluorescenz, vergleichbar der des Fluoresceins. *Harmolsulfonsäure*, $C_{12}H_{10}O_4N_2S$, farblose, violett fluoreszierende Nadeln. — Durch Bromierung in Eg. erhält man zunächst Hydrobromide der Monobromderiv. *Bromharmalolhydrobromid*, $C_{12}H_{12}ON_2Br_2$, gelbe Nadeln aus verd. HBr, von W. zers. Daraus mit Soda *Bromharmalol*, $C_{12}H_{11}ON_2Br$, orangegelbe, nach Trocknen zinnoberrote Nadeln, Zers. beim Erhitzen; wird an der Luft langsam, von W. schnell zers., l. in Laugen. *Chloroplatinat*, $(C_{12}H_{12}ON_2Br)_2PtCl_6 + 2H_2O$, gelbe Nadeln, unl. — Harmol liefert zwei Isomere, deren Trennung durch Krystallisation aus verd. HCl mühsam ist. Zuerst fällt *Isobromharmolhydrochlorid*, zentr. gruppierte dicke Nadeln, auf Zusatz von mehr HCl *Bromharmolhydrochlorid*, dünne Nadeln, aus. Daraus mit NH_3 in w. A. *Bromharmol* u. *Isobromharmol*, $C_{12}H_9ON_2Br$, Nadeln, Zers. beim Erhitzen, unl. in W., l. in Alkalien. *Chloroplatinate*, $(C_{12}H_{10}ON_2Br)_2PtCl_6 + 2H_2O$, gelbe Nadeln, wl. — Durch Entmethylierung sowohl von Bromharmin als auch von Isobromharmin mittels konz. HCl (Rohr, 140°) entsteht Bromharmolhydrochlorid. Dieses findet darin seine Erklärung, daß Isobromharmin (F. 203°) von verd. HCl bei 160° zu Bromharmin (F. 275°) u. Isobromharmol von HCl bei 140° zu Bromharmol isomerisiert werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **183**. 605—07.)

LINDENBAUM.

A. Hamsik, *Über Porphyrine aus Oxyhämianhydrid*. II. Mitt. (I. vgl. S. 1951.) Das früher (I. c.) beschriebene orangefarbene Porphyrin ist mit dem *Protoporphyrin* von H. FISCHER-LINDER (Ztschr. f. physiol. Ch. **142**. 141; C. **1925**. I. 2017) ident. Die anderen nach dem beschriebenen Verf. erhaltenen Porphyrine erwiesen sich als sekundäre Umwandlungsprod., u. zwar ist das violette Porphyrin das komplexe Sn-Salz (H. FISCHER u. PÜTZER, S. 591). Aus diesem entsteht beim Stehen in alkal. oder essigsaurer Lsg. das grünblaue Porphyrin. Aus Oxyhämianhydrid erhält man das Protoporphyrin auch nach der Methode von H. FISCHER u. PÜTZER. — Zur *Darst. des Protoporphyrins*, $C_{34}H_{31}O_4N_4$, versetzt man 2 g Oxyhämianhydrid u. 60 g $SnCl_2$ in 1200 ccm Aceton unter Kühlung mit 100 ccm konz. HCl, läßt $1\frac{1}{2}$ Stdn. stehen, filtriert in die 3-fache Menge W., neutralisiert mit verd. NaOH u. versetzt schließlich mit konz. NaOH. Die überstehende Fl. wird abgossen, der Nd. mit 1%ig. NaOH gewaschen, in W. + NH_3 gel., filtriert, mit Essigsäure abgeschieden u. aus Pyridin umkrystallisiert. (Ztschr. f. physiol. Ch. **158**. 15—18. Brunn, Univ.) GUGGENHEIM.

O. Schumm und **A. Papendieck**, *Zur Kenntnis des α -Hämatoporphyrins* (= Hämaterinsäure) und des sogenannten α -Hämatoporphyrins. Das α -Hämatoporphyrin ist wahrscheinlich keine einheitliche Verb., indem es sich durch Behandeln seiner salzsauren Lsg. mit Chlf. in einen in Chlf. l. u. unl. Anteil zerlegen läßt. Der letztere ähnelt in seinem Verh. dem *Hämatoporphyrin Nencki*. Die in Chlf. l. Fraktion hat die Eigenschaften der *Hämaterinsäure*. An Gemischen von Hämaterinsäure u. NENCKIS Porphyrin ließen sich jedoch nicht alle Eigenschaften von α -Hämatoporphyrin nachweisen. Statt des 4-streifigen alkal. Porphyrinspektrums I. 633, II. 578, III. $543\frac{1}{2}$, IV. 510,0 zeigte sie ein Doppelspektrum, im Rot deutlich den Streifen I der Hämaterinsäure auf 642 u. den Streifen I. von NENCKIS Hämatoporphyrin auf 619. (Ztschr. f. physiol. Ch. **159**. 190—91.)

GUGGENHEIM.

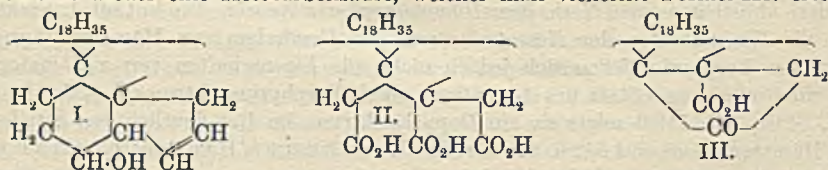
O. Schumm, *Über das Porphyratin aus Hafer*. II. Mitt. Nach Unterss. mit **E. Mertens**. (I. vgl. S. 1049.) Das nach dem früher (I. c.) beschriebenen Verf. aus dem Haferporphyratin dargestellte Rohporphyrin wurde gereinigt, indem es aus der salzsauren wss. Lsg. bei essigsaurer Rk. in äth. Lsg. überführt wurde, aus dieser wieder in salzsaure Lsg., nach Zusatz von Na-Acetat wieder in äth. Lsg. usw., schließlich wurde es aus salzsaurer wss. Lsg. mit Chlf. ausgeschüttelt u. daraus als Chlorhydrat isoliert. Der daraus dargestellte Porphyrinmethylester war ident. mit *Hämaterinsäuredimethylester* u. krystallisierte aus Chlf. bei Zusatz von sd. CH_3OH , F. 219° . Absorptionsspektrum vgl. Original. Beim Verseifen des Esters mit h. KOH erfolgt eine Umwandlung des Porphyrins mit Änderung des Spektrums. Dessen alkoh. Lsg. zeigte I 637, II 582,

III 545, IV 512. Die im Hafer vorhandene Komplexverb. des Porphyrins zeigt alle Eigenschaften des tier. Hämatins. (Ztschr. f. physiol. Ch. **158**. 77—79. Hamburg, Univ.) GUGGENHEIM.

O. Schumm, *Über das Porphyratin aus Hefe*. III. Mitt. (II. vgl. vorst. Ref.) Zur Darst. des Rohporphyratins aus Brennerhefe wird die Hefe mit der 3—5-fachen Menge Eg. angerieben u. 2-mal mit je 1—1½ Vol. PAe. ausgeschüttelt, die Hefeschicht nach Abhebung des PAe. mit Chlf. extrahiert. Nach dem Ablampfen des Chlf. hinterblieb ein brauner Rückstand, der in Eg. gel. ein reines Hämatinspektrum aufwies, das sich mit $\text{NH}_2 \cdot \text{NH}_2$ in das entsprechende Porphyrinspektrum verwandelte. Zur Isolierung kleiner *Porphyralin*mengen empfiehlt sich folgendes Vorgehen: 25 g Preßhefe, 75 cem Eg., 2-malige Extraktion mit je 100 cem PAe., danach Extraktion mit 100 cem Chlf., 2-maliges Waschen des Chlf.-Auszuges mit je 20 cem W. (Ztschr. f. physiol. Ch. **159**. 192—93.) GUGGENHEIM.

O. Schumm, *Über Umwandlungsprodukte der Farbstoffe aus Fleisch und Blut*. Fortsetzung der Untersuchung. Die Entstehung von Kopratin bei der freiwilligen Fäulnis von Blut; spektrochemische Reaktionen des aus dem Kopratin dargestellten kristallisierten Koproporphyrins. (Vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **149**. 1; C. **1926**. I. 1219.) An Pferdeblut konnte die Umwandlung in *Kopratin* beobachtet werden, welches sich spekt. u. durch mikrochem. Rkk. nachweisen ließ. Das nach der Enteisung mittels Eg. + $\text{NH}_2 \cdot \text{NH}_2$ entstehende Porphyrin bestand hauptsächlich aus *Koproporphyrin*, daneben aus *Hämaterinsäure*, während Koproporphyrin nicht nachgewiesen werden konnte. Kopratin ist demgemäß ein häufiges bakteriochem. Umwandlungsprod. des Blutfarbstoffs, das aus diesem im Darm außerhalb des Organismus erst nach längerer Zeit gebildet wird. (Ztschr. f. physiol. Ch. **159**. 194—98. Hamburg, Univ.) GU.

E. Montignie, *Beitrag zur Kenntnis des Cholesterins*. Die übliche Indenformel I. des *Cholesterins* basiert darauf, daß die durch Oxydation des Heterocholestanons u. Oxocholestans entstehende Dicarbonsäure $\text{C}_{27}\text{H}_{46}\text{O}_4$ bei der BLANCschen Rk. kein cycl. Keton, sondern ein Anhydrid liefert. Hier wäre noch zu beweisen, daß die BLANCsche Regel auch für polycycl. Säuren gilt. — Weitere Bedenken ergeben sich aus folgender Versuchsreihe: Durch oxydativen Abbau des *Cholesterins* ist WINDAUS schließlich zu einer Säure $\text{C}_{25}\text{H}_{42}\text{O}_6$ gelangt, welcher er die Formel II. erteilte, u. welche bei der BLANCschen Rk. eine Säure $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{O}_3$ liefert, wie es auch der 1,6-Stellung zweier CO_2H -Gruppen in II. entsprechen würde. Die Säure $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{O}_3$ konnte nun weiter zu einer Tricarbonsäure $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{O}_6$ oxydiert werden, u. diese gab bei der BLANCschen Rk. wieder eine Ketocarbonsäure, welcher man vielleicht Formel III. erteilen



müßte. Hier wäre also die BLANCsche Rk. ausnahmsweise bei einer 1,5-Dicarbonsäure eingetreten. Es liegt daher nahe, im *Cholesterin* an Stelle des Indenringes einen Naphthalinring anzunehmen. Außerdem hat Vf. festgestellt, daß zahlreiche für die Inden-Gruppe charakterist. Rkk. beim *Cholesterin* negativ verlaufen. — Sättigt man eine äth. *Cholesterin*lsg. unter Kühlung mit nitrosen Gasen, läßt verdunsten, behandelt den Rückstand mit NaHCO_3 -Lsg. u. trocknet über H_2SO_4 , so erhält man ein hellgrünes *Pseudonitrosit* $\text{C}_{27}\text{H}_{46}\text{O}_8\text{N}_3 = \text{C}_{27}\text{H}_{46}\text{O}_3(\text{NO}_2)(\text{NO} \cdot \text{NO}_2)$, F. 75° (Zers.), l. in A., Ä., Chlf., PAe., Pyridin, in letzterem blutrot. Wird auch im Dunkeln hellgelb unter Entw. von N_2O_3 , in Ä. am Sonnenlicht schon in wenigen Min. Mit der Verb. wurden folgende Umsetzungen ausgeführt: 1. Mit k. konz. HNO_3 hellgelbes *Nitroderiv.*

$C_{27}H_{41}O(NO_2)_2$. — 2. Mit sd. alkoh. KOH braunrote Lsg., daraus Nd. mit HCl. Das Prod. addiert Br. — 3. Mit sd. Anilin Azoverb. $C_{27}H_{45}O_4(N:N \cdot C_6H_5)_2(NO_2)$, rotbraune Krystalle aus A., F. 76—80°. — 4. Mit k. konz. H_2SO_4 braune, grün fluorescierende Lsg., daraus mit W. kastanienbraune Verb. $C_{27}H_{30}O_9N_2$, F. 150° (Zers.). — 5. Mit Zn-Staub u. sd. NH_4Cl -Lsg. Verb. $C_{27}H_{15}O_3(NO_2)(NH \cdot NH_2)$ [Formel unrichtig wegen ungerader Valenzsumme. D. Ref.], braune Kryställchen aus PAc., F. 72°. — 6. Alkoh. Lsg. gibt mit NH_4OH Orangefärbung. — Dasselbe Pseudonitrosit entsteht bei Einw. von HNO_3 u. Hg auf eine äth. Cholesterinlsg. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **39**. 1275—79.)

LINDENBAUM.

E. Biochemie.

Paul Reiss, *pH* innerhalb der Zellen und seine Veränderungen. Übersichtsvortrag. (C. r. soc. de biologie **95**. Suppl. 51—75.) OPPENHEIMER.

M. Javillier und **H. Allaire**, Über das Vorhandensein einer Kennzahl für den Kernphosphor der Gewebe. (Bull. Soc. Chim. Biol. **8**. 924—33. — C. 1926. II. 1534.) Sp.

E₁. Enzymchemie.

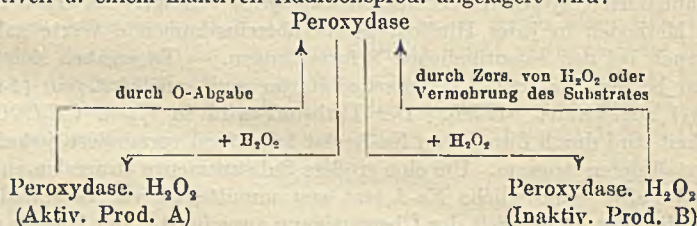
Marc Bridel, Betrachtungen über die Enzyme und ihre Spezifität. (Vgl. S. 899.) Allgemeine Betrachtungen, die an die früheren Ergebnisse des Vf. anknüpfen. (Journ. Pharm. et Chim. [8] **3**. 401—06.) HESSE.

Richard Willstätter, Über neue Methoden der Enzymforschung. Vortrag, gehalten auf der Versammlung Deutscher Naturforscher u. Ärzte. (Naturwissenschaften **14**. 937—41. München.) HESSE.

Richard Willstätter und **Hans Weber**, Zur quantitativen Bestimmung der Peroxydase. 5. Abhandlung über Peroxydase. (IV. vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **130**. 281; C. 1924. I. 64.) Bei der Best. der Wrkg. der Peroxydase mit Pyrogallol u. H_2O_2 entsteht in komplizierter Umwandlung Purpurogallin. Zum Nachprüfen dieser Best.-Methode u. zum Prüfen der eigenartigen Zunahme der peroxydat. Wrkg. in Lsgg. usw. (vgl. 3. Abh. dieser Reihe) wird die Wrkg. der Peroxydase an der in einer einzigen Phase verlaufenden Oxydation von Leukomalachitgrün verfolgt. Es ergab sich, daß die beiden Methoden in jeder Hinsicht genau übereinstimmende Werte gaben, insbesondere auch bei den eigentümlichen Schwankungen. — Es ergaben sich folgende Erfahrungen bei der Methode. Leukomalachitgrün muß möglichst rein (4-mal umkrystallisiert) angewendet werden. Der Farbstoff wird in $\frac{1}{20}$ -n. CH_3COOH gel.; die Löslichkeit wird durch Zusatz von Na-Acetat bedeutend vermindert, jedoch erfolgt das Auskrystallisieren langsam. Um eine größere Substratmenge anwenden zu können, wird das als Puffer erforderliche Na-Acetat erst unmittelbar vor Beginn der Best. zugesetzt u. die Best. in der Zeit der Übersättigung ausgeführt. Der Umsatz ist stark abhängig von der Konz. des H_2O_2 ; nur bei niedriger Konz. an H_2O_2 ist in einem engen Bereich die Farbstoffmenge der Hydroperoxydmenge proportional; bei wachsenden Konz. findet man zunächst geringe Zunahme des Umsatzes, dann Abnahme bis zum völligen Aufhören der Rk. Innerhalb eines ziemlich weiten Bereiches ist die Oxydation proportional der Enzymmenge. Das in der Best.-Methode angewandte System gewährleistet in gleichen Zeiten B. gleicher Mengen von Oxydationsprod. bis der größte Teil des H_2O_2 aufgebraucht ist. Bei Steigerung der Temp. von 5° auf 15° u. von 15° auf 25° wird die Geschwindigkeit der Rk. jeweils verdoppelt. — Best.-Methode: 100 ccm einer bei 20° gesätt. (nach Entfernung der Luft monatelang haltbaren) Lsg. von 4-mal umkrystallisiertem Leukomalachitgrün in $\frac{1}{20}$ -n. CH_3COOH (titriert) werden mit 2 ccm 0,166-n. toluolgesätt. Lsg. von Na-Acetat u. 0,25 mg H_2O_2 in 1 ccm vermisch u. die Peroxydaseprobe zugesetzt, welche 0,0025—0,05 Peroxydaseeinheiten in höchstens 5 ccm enthalten soll. Nach genau 5 Min. werden 10 ccm n. H_2SO_4 aus

einem Kölbchen in einem Gusse in das Gemisch gegeben u. das Kölbchen mit 5 cem W. nachgespült. Nach weiteren 15—30 Sek. wird die Saure mit etwas überschüssiger Sodalsg. neutralisiert. Nach Entfernen der CO_2 -Bläschen durch Schütteleh wird im Colorimeter von DUBOSQ gegen eine Lsg. von 10,00 mg Malachitgrün pro Liter verglichen. Unter diesen Verhältnissen entsprechen 0,053 mg Malachitgrün 1 mg Purpurogallin, wie es nach der früheren Methode entsteht. 1 Peroxydaseeinheit ist also gleich 1 mg Enzym von der Malachitgrünzahl 53 (d. h. unter den angegebenen Bedingungen 53 mg Malachitgrün bildend). — Mit dieser Methode konnten die früher beobachteten Schwankungen der peroxydat. Wrkg. bestätigt werden; man hat hier ein Beispiel inkonstanter Aktivität. (LIEBIGS Ann. 449. 156—74.) HESSE.

Richard Willstätter und Hans Weber, Über Hemmung der Peroxydase durch Hydroperoxyd. 6. Abhandlung über Peroxydase. (V. vgl. vorst. Ref.) Die Wrkg. der Peroxydase kommt auch dann zum Stillstand, wenn weder Substrat noch H_2O_2 aufgebraucht sind, u. zwar um so rascher, je höher die Konz. an H_2O_2 ist. Vff. konnten nun nachweisen, daß es sich hierbei nicht, wie BACH u. CHODAT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 1342 [1904]) meinen, um einen Verbrauch der Peroxydase handelt, u. daß auch keine Zerstörung der Peroxydase, sondern nur eine Hemmung eintritt. Diese Hemmung läßt sich beseitigen, z. B. durch Zerstören des H_2O_2 mittels Katalase. Vermischt man die Peroxydase zunächst mit H_2O_2 , u. dann mit dem Substrat, so wird sofort ein Teil des Enzyms ausgeschaltet, u. zwar bei Leukomalachitgrün etwa 50%, bei Pyrogallol 10—20% des Enzyms. Die Menge des H_2O_2 kann man ziemlich weit steigern, bis sich der Bruchteil des von Anfang an gehemmten Enzyms erhöht. Nach der nur teilweisen Hemmung der Peroxydase durch Vorbehandlung mit H_2O_2 allein wird auf Zusatz des Sauerstoffacceptors fortschreitende Hemmung hervorgerufen, welche die ohne Vorbehandlung, aber unter sonst gleichen Bedingungen eintretende übertrifft u. bei einem geringeren Umsatz (als im Falle ohne Vorbehandlung) vollständig wird. Zur Erklärung muß zwischen der Wrkg. des H_2O_2 auf Enzym ohne Substrat u. Enzym mit Substrat unterschieden werden. Die teilweise Hemmung durch H_2O_2 allein, welche durch Substratvermehrung aufgehoben werden kann, kann vielleicht durch die Annahme erklärt werden, daß H_2O_2 an Peroxydase zu einem aktiven u. einem inaktiven Additionsprod. angelagert wird:



In dem Additionsprod. A ist der O in reaktionsfähigem Zustand, während B den O zwar in inaktiver Bindung enthält, aber in die Komponenten Enzym + H_2O_2 dissoziierbar ist. In einem System Leukomalachitgrün + Peroxydase + H_2O_2 , in dem z. B. B = 50% ist, erfolgt auf Zusatz von Pyrogallol, das in bedeutend höherer Konz. als die Leukobase anwendbar ist, teilweiser Zerfall von B, so daß dann nur noch ein kleiner Teil der Peroxydase von der Wrkg. ausgeschlossen ist. — Während der O-Übertragung in Ggw. von viel H_2O_2 wird allmählich immer mehr Peroxydase unwirksam. Vff. nehmen an, daß dabei nicht einfach gemäß obigem Schema Peroxydase zurückgebildet wird, sondern daß eine andere ebenfalls zur Bindung von H_2O_2 in aktiver u. inaktiver Form befähigte Form der Peroxydase entsteht; das entstehende inaktive Prod. C erfordert zur Zerlegung höhere Substratkonz. als das Prod. B; das aktive Prod. A (oder ein weiteres Prod. D) bildet Peroxydase zurück, welche immer von neuem aktive u. inaktive Formen der Peroxydase bildet, so daß schließlich alles

Enzym in inaktiver Form vorliegt. (LIEBIGS Ann. 449. 175—87. München, Bayr. Akad. d. Wiss.) HESSE.

Karl Myrbäck, *Über Verbindungen einiger Enzyme mit inaktivierenden Stoffen*. I. Mitt. In der Einleitung wird der Inhalt früherer Arbeiten wiedergegeben u. auf die Auffassung der Saccharase als Säure (Ztschr. f. physiol. Ch. 134. 39; C. 1924. II. 54) hingewiesen. Die Vergiftung der Saccharase durch Ag läßt sich unter der Annahme berechnen, daß die Saccharasesäure bzw. die Enzymsubstratsäure, ein schwach dissoziiertes Ag-Salz bildet, d. h. daß die Gruppe, welche das für die enzymat. Wrkg. notwendige H-Atom abspalten kann, Ag bindet. Durch neue Verss. bei verschiedenen Aciditäten ergibt sich denn auch, daß Ag an Stelle des H-Atoms tritt, dessen Dissoziation den bas. Ast der Aktivitäts-pH-Kurve bestimmt. Aus 2 Verss. berechnet sich die Anzahl der Ag-bindenden Äquivalente zu $0,6 \cdot 10^{-6}$ u. zu 10^{-6} . Wenn es auch denkbar ist, daß mehrere Ag-Atome an ein Enzymmolekül gebunden werden, „so stellt jedenfalls der Wert 10^{-6} einen Höchstwert dar“. In der Saccharase sieht Vf. „ein Riesenmolekül, in einiger Hinsicht vielleicht proteinähnlich, das wenigstens eine bas. Gruppe (Amingruppe, substratbindende Gruppe) u. wenigstens eine saure Gruppe, welche u. a. Ag bindet, hat“. — Cu, Pb, Zn u. Cd besitzen eine starke, Ni, Co, Mn, Fe^{III}, Al, Cr besitzen eine schwache Affinität zur Saccharase; auch Br wirkt kaum hemmend. Die 3-wertigen Metalle, welche nicht hemmend wirken, bilden Hydroxyde, die ausgezeichnete Adsorptionsmittel darstellen; dies ist ein Beweis dafür, daß die Bindung zwischen Enzym u. Adsorbens von der zwischen Enzym u. Ag sehr verschieden ist. Die Adsorption erfolgt also nicht an der Gruppe, an der die Bindung von Ag erfolgt; der Vers. ergibt sogar, daß Ag-Saccharase u. Hg-Saccharase leichter adsorbierbar sind als das freie Enzym. — Während die Bindung von Ag usw. die Aktivität der Saccharase unabhängig von der Konz. des Substrates beeinflusst, wird die Bindung typ. Basenreagentien, wie Pikrinsäure u. Phosphorwolframsäure, durch die Konz. des Substrates beeinflusst. Es scheinen also eine oder mehrere Gruppen, möglicherweise Aminogruppen vorhanden zu sein, welche den Zucker zu binden vermögen. Diese Annahme wird dadurch bestätigt, daß die durch freie HNO₂ bewirkte Inaktivierung des Enzyms ganz oder teilweise durch Ggw. von Zuckern, von denen früher eine Bindung an das Enzym nachgewiesen wurde, verhindert wird. Starke Schutzwrg. zeigen Rohrzucker, Glucose, Fructose, sehr schwache oder keine Wrkg. Lactose oder Maltose. Es kann also die Spezifität der Saccharase (bzw. einer ihrer Affinitätsgruppen) durch eine einfache chem. Rk., nämlich die Einw. von HNO₂ auf die Gruppe R-NH₂, gezeigt werden. Von den beiden Affinitätsgruppen, welche EULER (Ztschr. f. physiol. Ch. 143. 79; C. 1925. II. 45.) annimmt, ist eine eine Amingruppe, welche auch die bas. Eigenschaften des Enzyms bestimmt. — Vf. glaubt, daß Hg von den bas. Gruppen des Enzyms gebunden wird, da auch bei Hg die Vergiftung durch die Substratkonz. beeinflusst wird u. da die Wrkg. der HNO₂ durch Hg verringert wird. Ag übt diese Schutzwrg. gegen HNO₂ nicht aus. — Durch Zusatz von Gelatine zu Hg-Saccharase wird die Saccharase allmählich regeneriert, wohl weil Hg in einer Zeitrk. an Gelatine gebunden wird. In gleicher Weise wirkt NaCN regenerierend auf Hg-Saccharase. — Aus den oben wiedergegebenen Anschauungen über den alkal. Ast der Aktivitäts-pH-Kurve entwickelt Vf. folgende Gleichung für die relative Aktivität der Saccharasemenge Σ bei willkürlichen Substrat- u. Wasserstoffionenkonz.:

$$\text{Rel. Aktivität} = \frac{[\text{HENH}_2\text{S}]}{\Sigma} = \frac{1}{1 + \left[\frac{K_a}{[\text{H}]} \right] \left[1 + \frac{K_m}{[\text{S}]} \left(1 + \frac{K_b}{[\text{OH}]} \right) \right]}$$

Die Inaktivierung durch Cl erfolgt außerordentlich rasch. J bewirkt eine sofortige Inaktivierung von etwa 45%, dann eine langsame Abnahme der Enzymwrkg. Diese Inaktivierung ist nicht durch eine Änderung der Affinität des

Enzymes zum Substrat bedingt. Während Thiosulfat allein nicht inaktiviert u. ein Gemisch von Jod u. Thiosulfat nicht inaktivierend wirkt, findet man, daß Zusatz von Thiosulfat zu Jod-Saccharase die Aktivierung ganz erheblich fördert. — Osmiumtetroxyd wird inaktivierend. — Aus Vergiftungsvers. mit Anilin ergibt sich, daß die Saccharase bei jeder Acidität das Amin stets gleich stark bindet. Die Inaktivierung der Saccharase durch Anilin ist völlig reversibel. Da die Bindung des Zuckers an das Enzym keinen Einfluß auf die Bindung desamins an demselben Enzymmol. ausübt, hat die aminbindende Gruppe (Aldehydgruppe) nichts mit der Bindung des Zuckers zu tun. Enzym u. Enzymsubstratverb. binden beide mit derselben Affinität das Amin. Die Giftwrkg. der Amine beruht also nicht auf der verhinderten B. der Enzymsubstratverb., sondern darauf, daß die Amin-Enzym-Zuckerverb. nicht zerfällt. Die Dissoziationskonstante Enzym-Anilin wird zu $K = 3,3 \cdot 10^{-4}$ berechnet. Es wird gezeigt, daß die Bindung desamins an Saccharase mit der B. von SCHIFFSchen Basen aus Aldehyd u. Amin übereinstimmt. — Es werden die Dissoziationskonstanten der Verbb. von Saccharase mit einer Anzahl von substituierten Anilinen ermittelt; es ergibt sich K . für die Verbb. mit p-Toluidin $K = 0,00021$, m-Toluidin $K = 0,00009$, o-Toluidin $K = 0,00055$, p-Chloranilin $K = 0,014$, m-Chloranilin $K = 0,0024$, o-Chloranilin $K = 0,039$, p-Bromanilin $K = 0,020$, m-Bromanilin $K = 0,0026$, o-Bromanilin $K = 0,046$. In allen Fällen hat die m-Verb. die größte Affinität zum Enzym. Die Dissoziationskonstanten der Saccharaseverbb. von Aminobenzoesäuren sind: p-Aminobenzoesäure $K = 0,082$, m-Aminobenzoesäure $K = 0,0053$, o-Aminobenzoesäure $K = 0,31$, p-Aminobenzoesäureäthylester $K = 0,092$, o-Aminobenzoesäuremethylester $K = 0,22$. Bei diesen Verbb. hängt die Bindung der Saccharase mehr von der Konst. als von der elektrol. Dissoziationskonstante desamins ab. — Bei Unters. der aus diesen NH_2 -Verbb. mit Formaldehyd erhältlichen Schiffischen Basen ergab sich, daß für die Affinität des HCHO zu den Aminen keine solche Abhängigkeit der Dissoziationskonstante von der Konst. desamins besteht wie bei dem Gleichgewicht Saccharase — Amin. Vf. glaubt, daß die Aldehydgruppe im Saccharasemol. einem Kohlenhydratrest angehört. Es wurden daher die Gleichgewichte zwischen Lactose mit den genannten NH_2 -Verbb. untersucht. Die m-Amine u. die m-Aminobenzoesäuren haben innerhalb ihrer Gruppe die größte Affinität zu dem Zucker. Eine gewisse (aber weniger als bei Saccharase — Amin ausgeprägte) Abhängigkeit der Affinität Amin — Lactose von der elektrol. Dissoziationskonstante besteht auch hier. — Die Unters. der Vergiftung der Saccharase durch andere Aldehydeagentien ergab folgendes. Phenylhydrazin hemmt stark (für Saccharase — Phenylhydrazin wurde $K = 0,014$ gefunden); Hydroxylamin ist gegen Saccharase ziemlich unwirksam; Semicarbazid ist vollständig ohne Einw.; HCN wirkt sehr schwach; Aminoguanidin inaktiviert ziemlich stark; SO_2 ist ein ziemlich schwaches Gift für Saccharase, während Sulfit ganz unwirksam ist. (Ztschr. f. physiol. Ch. 158. 160—301. Stockholm, Hochsch.)

HESSE.

Malcolm Dixon, *Studien über Xanthinoxidase*. VII. Die Spezifität des Systems. (VI. vgl. Biochemical Journ. 19. 672; C. 1926. I. 414.) Unter 35 untersuchten Substanzen wurden nur Hypoxanthin, Xanthin, Aldehyde, u. vielleicht in geringem Maße Adenin von Xanthinoxidase aus Milch oxydiert. Die Spezifität der Wasserstoff-acceptoren ist bedeutend geringer. Als solche können bei Oxydation von Hypoxanthin in Ggw. von Xanthinoxidase dienen: Methylenblau, Thionin, Guajakblau, alle Reduktionspotentialindikatoren von CLARK, O_2 , H_2O_2 , Nitrate, Dinitrobenzol, Pikrinsäure, KMnO_4 , Jod, Allophan, Chinon. (Biochemical Journ. 20. 703—18. Cambridge, Biochem. Lab.)

HESSE.

Herbert Davenport Kay, *Nierenphosphatase*. Der Gehalt der Niere an anorgan. Phosphat u. in geringerem Maße der an säurelöslichem organ. Phosphat bleiben beim ausgewachsenen Tiere während des Lebens konstant. Die B. von anorgan. Phosphat

bei Autolyse der Niere wird begünstigt durch eine mechan. Verletzung des Organs. Die als Ursache der postmortalen Phosphatolyse anzusehende sehr kräftige *Phosphatase* findet sich in den Extrakten (hergestellt mit Chlf.-W.) aus Schweinenieren; Optimum der Wrkg. bei p_H 8,8—9,2. Als Einheit wird diejenige Menge angesehen, die bei p_H 8,9 (Glykokoll-NaOH) u. 38° in 2 Stdn. 1 mg P aus überschüssigem β -glycerin-phosphorsäurem Na freimacht. Der Gehalt der Knochen an Phosphatase steigt mit dem Wachstum, der Gehalt der Niere nimmt nicht mit dem Wachstum, sondern mit der Tätigkeit des Organes zu. Die in der Niere nicht gleichmäßig verteilte Phosphatase findet sich vor allem in der Rinde. Kurzdauernde Autolyse schädigt das Enzym, welches bei 0° in Ggw. von Antisepeticis monatelang haltbar ist, nur wenig. — Hexosediphosphat u. Glycerinphosphat werden durch das gleiche Enzym gespalten; β -Glycerinphosphat wird leichter als die α -Verb. gespalten; Caseinogen wird kaum angegriffen; Hefe-Nukleinsäure u. -Nucleotide werden leicht gespalten; Thymus-Nukleinsäure wird nur langsam angegriffen. — Rote Blutkörperchen u. Blutplasma enthalten von den Phosphatasen verschiedener Tiere in verschiedenem Maße spaltbaren Körper. Glycerin, Äthyl-, Methyl-, Propyl-, Isobutyl-, Butylalkohol hemmen, wobei die Wrkg. in der angegebenen Reihenfolge von A. ab steigt. Die Nierenextrakte enthalten auch eine schwache, bei p_H 7,0—7,4 optimal wirkende Lecithinase. (Biochemical Journ. 20. 791—811. London, Hosp., Medical Unit.) HESSE.

Claude Rimington und **Herbert Davenport Kay**, *Einige Phosphorverbindungen der Milch*. II. *Das Freisetzen von Phosphor aus Caseinogen durch Enzyme und andere Agentien*. (I. vgl. Biochemical Journ. 19. 433; C. 1925. II. 1455.) Pepsin u. Trypsin vermögen aus Caseinogen P freizusetzen, wobei organ. P-Verbb. entstehen, welche so verschieden voneinander sind, daß augenscheinlich Caseinogen von den beiden Enzymen in verschiedener Weise angegriffen wird. Die nach Pepsinverdauung entstandene P-Verbb. wird durch *Phosphatase* nicht angegriffen u. liefert auch bei weiterer Einw. von Pepsin keine Phosphorsäure. Dagegen wird die von der Trypsinverdauung stammende P-Verbb. langsam durch Trypsin weiter gespalten u. gut durch *Phosphatase* (Knochen, Niere) gespalten. Die beiden Phosphatasen spalten Caseinogen selbst nicht. (Biochemical Journ. 20. 777—90. Cambridge, Bioch. Lab., u. London, Hosp.) HESSE.

George Edward Briggs, *Die Beziehung der Fermente Trypsin und Pepsin zu ihren Substraten*. Vf. greift die Ergebnisse von NORTHROP (Journ. Gen. Physiol. 6. 337 u. 417; 7. 603; C. 1924. I. 1945. II. 698. 1925. II. 1366) an u. kommt zu dem Schluß, daß entgegen der Ansicht von NORTHROP alle Ergebnisse zu der Annahme führen, daß bei der Enzymwrkg. B. einer Verb. von Enzym mit Substrat eintritt. (Biochemical Journ. 20. 574—79. Cambridge, Botan. Schule.) HESSE.

Edward Romer Dawson, **Benjamin Stanley Platt** und **Julius Berend Cohen**, *Hydrolyse asymmetrischer Ester durch Lipase*. (Vgl. Biochemical Journ. 19. 860; C. 1926. I. 1662.) Die von WILLSTÄTTER u. MEMMEN (Ztschr. f. physiol. Ch. 133. 229; C. 1924. I. 2274) aufgefundenen Unterschiede in der Spezifität der Wrkg. von *Pankreas-* u. *Leberlipase* bei der Spaltung racem. Ester werden bei Spaltung von Estern der Weinsäure bestätigt. Ferner werden Spaltungen einiger Ester mit Pankreaslipase beschrieben. Bei den bei $p_H = 7$ vorgenommenen Spaltungen wird die Spaltung durch Titration mit Lauge verfolgt u. nach wiederholter Extraktion des Gemisches mit Ä. die Drehung des zurückgewonnenen ungespaltenen Esters in 50%ig. A. ermittelt. Die Drehung der nach Einw. von Pankreaslipase unverändert zurückgehaltenen Ester ist: negativ bei den Äthylestern der Methyläthyllessigsäure, der Methylbutyllessigsäure u. der Methylbenzyllessigsäure; positiv beim Äthylester der Traubensäure; keine Drehung wird beobachtet bei den Äthylestern der Äthylbutyllessigsäure, der Äthylbenzyllessigsäure, der p-Nitrobenzyllessigsäure u. der Allylbenzyllessigsäure. Pankreaslipase bevorzugt die Ester der *l*-Weinsäure, während Leber-

lipase leichter die Ester der *d*-Weinsäure spaltet. (Biochemical Journ. 20. 533—36. Leeds, Univ.) HESSE.

Kazuji Takane, *Über die vermeintliche Hydrolyse der Stärke durch Salze und Eiweißbauprodukte*. Beim Nacharbeiten der Verss. von BIEDERMANN (Biochem. Ztschr. 135. 282. 137. 35; C. 1923. III. 663. 834), ILJIN (Biochem. Ztschr. 132. 511; C. 1923. III. 254) u. von HAEHN u. BERENTZEN (Chemie der Zelle u. Gewebe 12. 286; C. 1926. I. 1428) unter genauester Einhaltung der von den betr. Autoren angegebenen Versuchsbedingungen konnten in keinem Falle die von den Autoren angegebenen Ergebnisse erhalten werden. Vf. hält dafür, daß Stärke nicht durch die angegebenen Mischungen von Salzen mit Pepton u. dgl. spaltbar ist u. daß die beobachteten Spaltungen, welche HAEHN vielfach auch nur mit Stärke allein beobachtete, lediglich auch auf Anwesenheit geringer Mengen von Amylase in der nach BIEDERMANN bei 80° bereiteten Stärkelsg. zurückzuführen sind. (Biochem. Ztschr. 175. 241—52. Berlin, Rud.-Virchow-Krankenh.) HESSE.

Helen Miller Noyes, I. Lorberblatt und K. George Falk, *Studien über Enzymwirkung*. XXXVIII. *Die esterhydrolysierenden Wirkungen des ganzen Aales*. (Vgl. S. 901.) Es wurde die Wrkg. von Extrakten aus vermahlenden ganzen Aalen auf die in den früheren Unterss. verwendeten Ester untersucht. Die Ergebnisse werden in einer Anzahl von Kurven wiedergegeben. — In vielen Fällen wurde beobachtet, daß die Summe der Wrkg. eines Dialysates u. die der dialysierten Lsg. kleiner war als die Wrkg. der beiden Lsgg. nach ihrer Vereinigung. Die eine prakt. fast unwirksame Lsg. scheint ein Co-Enzym zu enthalten. — Bei der Spaltung einiger Ester erwies sich die Temp. von 14—17° günstiger als die von 37—38°. (Journ. Gen. Physiol. 10. 1—8.) HESSE.

E₂. Pflanzenchemie.

Hans Fischer und Fritz Schwerdtel, *Zur Kenntnis der natürlichen Porphyrine*. XX. Mitt. *Über Porphyrine in Pflanzen*. (XIX. Mitt. vgl. S. 591.) Es gelang in verschiedenartigem pflanzlichen Material — junges Saatgetreide, Mais, Brennnesseln, Kartoffeln, Runkelrüben, junge Eichen-, Eschen- u. Ahornblätter — *Porphyrin* nachzuweisen. Ungekeimte Gerste, käufliches Mehl, Kleie, Malz zeigten nach 5-std. Extraktion mit Pyridin ein deutliches Hamochromogenspektrum. Beim Malz ist das nach der Eg.-Ä.-Methode erhältliche primäre Porphyrinspektrum sehr schwach, das sekundäre nach der Behandlung mit Eg.-Hydrazin deutlich. Wurzelfreie Malzkeimlinge zeigten keinen Befund. Bei der Autolyse von Malz bei Zimmertemp. wurde primär deutlich *Kopro-* u. *Protoporphyrin*, sekundär deutlich *Protoporphyrin*, schwach *Kopro-* *porphyrin* beobachtet, bei der 50°-Autolyse primär deutlich *Kopro-*, sehr schwach *Proto-*, sekundär neben einem angedeuteten *Koprostreifen* schwach *Protoporphyrin*. Gerste, die auf armem Boden (Putz- u. Seesand) keimte, zeigte in den Wurzeln regelmäßig *Protoporphyrin*, daneben vielfach noch *Koproporphyrin*. Die größte Porphyrinmenge tritt vor dem Welken am 17. bis 20. Tage auf. Die in gleichzeitigen Stichproben untersuchten Körner enthielten nur *Protoporphyrin*, die Keimscheide jedoch neben *Proto-* noch *Koproporphyrin*, wobei auffällt, daß bis zum 14. Tag verhältnismäßig sehr viel Porphyrin darin enthalten ist. In der noch nicht ergrünten Halmbasis läßt sich nur sehr wenig *Protoporphyrin* nachweisen. Die Halmmitte u. Halmspitze enthielten stets *Protoporphyrin*, bei beginnender Gelbfärbung der Halme zeigte sich ein reines *Koprospektrum*, alsdann wieder ein sehr schwaches *Doppelspektrum*. Etiolierte Gerste u. junges im Freien gewachsenes Saatgetreide lieferten den gleichen Befund. Ob in den einzelnen Fällen neben *Protoporphyrin* wirklich *Koproporphyrin* vorhanden war, soll durch Isolierung der Porphyrine entschieden werden. Bei der Fortzucht trat bisweilen, aber nicht regelmäßig, eine Zunahme der Porphyrinmenge auf. (Ztschr. f. physiol. Ch. 159. 120—32. München, Techn. Hochsch.) GUGGENHEIM.

H. Prophète, *Beitrag zur Kenntnis der Blumenwachs: Rosenwachs. Untersuchung des Unverseifbaren.* (Vgl. S. 1051.) KW-stoffe. Alkoholfrei, JZ. 8,6. Trennung durch Bromierung der ungesätt. Anteile, Fraktionierung im Vakuum u. Krystallisation aus A.-Bzn. (2:1). Isoliert wurden (die %-Zahl in Klammern bedeutet Gehalt des Wachses an der betreffenden Verb.): *Triakontan* (6%), $C_{30}H_{62}$, F. 65,5—66°, Kp.₃₀ 315°. *Heptakosan* (15%), $C_{27}H_{56}$, F. 59,5°, Kp.₂₁ 280—284°. *Hexakosan* (8%), $C_{26}H_{54}$, F. 56°, Kp.₃₀ 272—275°. *Trikosan* (6%), $C_{23}H_{48}$, F. 48°, Kp.₃₀ 254—255°. *Dokosan* (6%), $C_{22}H_{46}$, F. 44,5°, Kp.₃₀ 245—248°. *Heneikosan* (2%), $C_{21}H_{44}$, F. 40,5°, Kp.₂₄ 222—223°. *Eikosan* (8%), $C_{20}H_{42}$, F. 36,5°, Kp.₃₀ 220°. *Hexadecan* (0,5%), $C_{16}H_{34}$, F. 18°, Kp.₂₄ 168 bis 170°. Ferner 2 *Bromide*, F. 27°, Kp.₃₀ 218—220° (3%), u. F. 38,5—39°, Kp.₃₀ 235 bis 236° (2%). Sämtliche KW-stoffe sind in w. Chlf. u. Bzn. l., während die Löslichkeit in A. mit steigendem Mol.-Gew. abnimmt. — *Alkohole*. JZ. 5,7, Acetylzahl 141, F. 55—58°, F. der Acetate 45—47°. Trennung durch Überführung in die Acetate u. fraktionierte Krystallisation dieser aus A.-Aceton (1:1). Isoliert wurden: *Pseudocerylalkohol* (3%), $C_{28}H_{54}O$, F. 77°; *Acetat*, F. 61,5°. *Gesätt. Alkohol* $C_8H_{12}O$ (8%), F. 62°; *Acetat*, F. 56°; auch im Carnaubawachs enthalten. *Isocerylalkohol* (6%), $C_{27}H_{56}O$, F. 58,5°; *Acetat*, F. 42°; gibt mit CrO_3 eine Säure vom F. 52,5—53°. *Gesätt. Alkohol* $C_{10}H_{20}O$ (1,5%), F. 49,5°; *Acetat*, F. 28°. *Gesätt. Alkohol* $C_{10}H_{20}O$ (1%), von Pfefferminzgeruch, F. 43°; *Acetat* fl. *Ungesätt. Alkohol* (0,4%), F. 16°. — *Oxysäuren*. Braune M., F. 50—58°, SZ. 91,2, JZ. 9,95, Acetylzahl 226. Die K-Salze sind l. in W., unl. in verd. A. — 100 g Rosenwachs enthalten: 0,68 W.; 0,1 Nichtfett; 1,6 l. Säuren; 10,6 unl. gesätt. Säuren; 6,4 unl. ungesätt. Säuren; 3,2 Oxysäuren; 20,2 Alkohole; 56,5 KW-stoffe. (C. r. d. l'Acad. des sciences 183. 609—11.) LB.

E₃. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

Arnold H. Eggerth, *Die Wirkung der p_H auf die keimabtötende Wirkung von Seifen.* Die Seifen der niederen Fettsäuren töten in saurer Lsg. Streptokokken, Staphylokokken, Diphtherie-, Cholera- u. Typhusbacillen stärker, die der höheren Fettsäuren in alkal. Lsg. intensiver ab. — Die Wrkg. der p_H auf die Dissoziation u. die Löslichkeit der Seifen dürfte die Oberflächenspannung u. das Eindringen in die Bakterien beeinflussen. (Journ. Gen. Physiol. 10. 147—60. Hoagland Lab. Brooklyn.) F. MÜLLER.

Carl Neuberg und Maria Kobel, *Weiteres über die Reaktion einzelner Zuckerarten mit verschiedenen Aminosäuren nebst Bemerkungen über die Vergärung von Aminosäuren-Zucker-Gemischen.* Nach früheren Beobachtungen (vgl. Biochem. Ztschr. 162. 496; C. 1926. I. 621) reagiert Fructose sofort mit dl-Alanin bei Zimmertemp., während alle anderen bekannten Rkk. zwischen Zuckern u. Aminosäuren höhere Temp. usw. verlangen. Beobachtet wurden an der auftretenden Drehungsänderung bei p_H = 7 Rkk. von l(+)-Alanin, l(+)-Asparaginsäure, Glutaminsäure u. Arginin mit Fructose, u. weiterhin in sehr geringem Ausmaße mit Glucose u. Maltose. Hexosediphosphorsäure (in Form des Mg-Salzes) reagiert wie Fructose. — *Acetamid*, *Harnstoff* u. *Thioharnstoff* zeigen ebenfalls Rkk. mit Fructose. Vff. glauben, daß es sich hierbei nicht um B. von Humin nach MAILLARD, sondern daß es sich möglicherweise um eine bisher übersehene erste Phase der anderweitig beobachteten Umsetzungen handle. — Verss., die Gemische von Aminosäuren u. Zucker zu vergären, zeigen, daß diese Gemische schneller vergären als die Zucker allein. (Biochem. Ztschr. 174. 464—79.) HESSE.

Carl Neuberg und Maria Kobel, *Neue vergleichende Versuche über die Vergärung von Hexosediphosphorsäure, Glucose, Fructose, Saccharose und Invertzucker durch Hefensäfte sowie frische Hefen unter verschiedenen Bedingungen.* (Vgl. Biochem. Ztschr. 166. 488; C. 1926. I. 1826.) Nach HARDEN u. YOUNG (Proc. Royal Soc. London, Serie B. 83. 451 [1911]) beschleunigt ein Zusatz von Arsenat die zollfreie Vergärung von hexosediphosphorsaurem Salz gegenüber der Vergärung einfacher Zucker. Dies

trifft aber nur für die Anfangsgärung zu; in späteren Stadien werden die einfachen, nicht phosphorylierten Zucker schneller vergoren, auch dann, wenn anorgan. Phosphat oder *Coferment* zugesetzt wird. Vanadat fördert in geringen Konz., aber weniger als Arsenat, während es bei 0,1% hemmt; Sulfantimonat hemmt in jeder Konz. u. zwar die Vergärung einfacher Zucker stärker als die von Hexosediphosphat. In Gemischen von Arsenat u. Vanadat wird die günstige Wrkg. des Arsenates durch das Vanadat beeinträchtigt. — Der in Lsgg. von Hexosediphosphat, welche zunächst durch Phosphatase aus Pferdenieren dephosphoryliert waren, entstandene Zucker wird nicht schneller vergoren als Glucose oder Fructose, was also im Gegensatz zu der Meinung von HARDEN u. YOUNG (l. c.) über die aktivierende Wrkg. der Phosphatase steht. — Die mit *Coferment* ausgeführten Verss. berechtigen noch nicht zu Schlußfolgerungen; sie lassen aber erkennen, daß *Coferment* eine Beschleunigung bei Zusatz zu Hexosediphosphat + Hefemacerationssaft bewirkt, während nach der synthesefördernden Wrkg. der Cozymase eher eine Hemmung zu erwarten wäre. — Es gelang nicht, auch wenn die Permeabilität der Hefezellen nach BOAS (Biochem. Ztschr. 129. 144; C. 1922. III. 837) durch Na-Cholat oder Saponin erhöht wurde, eine Vergärung von Hexosediphosphat durch unverletzte Hefe zu erzielen. (Biochem. Ztschr. 174. 480—92.)

HESSE.

Carl Neuberg und Maria Kobel, *Über die Wirkung wechselnder Mengen von Arsenat auf die Phosphorylierung*. (Vgl. vorst. Ref.) Arsenat hemmt die B. von *Hexosediphosphat* aus den Komponenten bei Verwendung von mit Toluol behandelte frischer Hefe, von Trockenhefe u. von Hefemacerationssaft u. bei $pH = 6,4$. (Biochem. Ztschr. 174. 493—96. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Biochem.) HS.

Heinrich Zeller, *Wirkung von Ammonsalzen auf die Hefegärung*. IV. (Vgl. S. 442.) Die Gärkraft von Preßhefe wird um 80—140% gesteigert durch NH_4 -Phosphat, -Carbonat, -Citrat, -Tartrat, -Formiat; die Steigerung beträgt 20—30% durch NH_4 -Chlorid, -Sulfat, -Bromid, -Jodid, -Nitrat, -Magnesiumsulfat, -Benzoat, -Molybdat, -Rhodanid. Die Gärkraft von Bierhefe wird durch dieselben Salze gesteigert, jedoch mit folgenden Ausnahmen: Benzoat hemmt stark, Citrat, welches in kleinen Mengen die Wrkg. der Preßhefe steigert u. in größeren Mengen hemmt, wirkt auf Bierhefe auch in größeren Mengen fördernd. — Die Ausscheidung von N durch Hefe steht in Einklang mit der Triebkraft. — Die Permeabilität der NH_4 -Salze ist etwa der Steigerung der Gärkraft proportional; nur NH_4 -Phosphat zeigt bei hoher Steigerung der Gärkraft eine geringe Permeabilität. Die Steigerung hängt wahrscheinlich mit einer Komplexbindung von Zucker u. NH_4 -Salzen zusammen. Insulin ersetzt die *Coferment*wrkg. nicht u. hemmt teilweise die Steigerung durch NH_4 -Salze. (Biochem. Ztschr. 175. 135—61.)

HESSE.

Heinrich Zeller, *Wirkung N-haltiger Substanzen auf die Hefegärung*. V. (IV. vgl. vorst. Ref.) Die Hefegärung wird durch körpereigene, N-haltige Substanzen folgendermaßen beeinflusst. Glykokoll u. Histidinchlorhydrat sind ohne Einfluß. *Asparaginsäure* u. *Alanylalanin* steigern optimal um 33%. *Alanin* u. *Tryptophan* steigern um 50%, *Asparagin* um 100%. Kreatin, *Kreatinin*, Glucosaminchlorhydrat sind ohne Einfluß, nur hemmt Glucosamin bei stärkerer Konz. etwas. Pepton Witte steigert optimal um 33%, *Erepton* bis zu 100%. Eiweißhaltige Fll. werden von lebender Hefe während der Gärung zum Teil ausgefällt, wobei infolge teilweisen Mitreibens von Hefe eine Hemmung der Gärung vorgetäuscht wurde. Viele der untersuchten Eiweißkörper (nämlich *Casein*, *Fleischextrakt*, *Milch*, *Hämoglobin*, *Serum*, *Erythrocyten*, *Darmsaft*, *Trypsin* (nicht aber Pankreatin u. Pepsin), *Edestin* u. *Ricin*) bewirken bei Beginn der Gärung eine Aktivierung, die dann meist später in Hemmung übergeht. — Clauden u. Suprarenin sind ohne Einw. Insulin steigert in kleinen u. hemmt bei großen Dosen. (Biochem. Ztschr. 176. 134—41.)

HESSE.

Heinrich Zeller, *Steigerung der Hefegärung durch Urin*. VI. (V. vgl. vorst. Ref.) Urin steigert die Gärung in Abhängigkeit von der Hefekonz. u. zwar optimal um 200% bei 1—2%ig. Hefesgg. (bei stärkerer Konz. weniger). Nachturin ist wirksamer als Tagesurin. Eine Abhängigkeit von der Kost wurde nicht gefunden. Die Steigerung ist nicht dem spezif. Gew. des Urins proportional. Die Steigerung ist zum kleineren Teil durch NH_3 -Salze, zum größeren Teil durch eine alkohollösliche, mit Insulin fallbare Substanz bedingt. Die Natur dieser Substanz konnte nicht ermittelt werden. Außerdem findet sich im Urin noch eine die Gärung hemmende Substanz. (Biochem. Ztschr. 176. 142—54. Königsberg i. Pr., Univ.-Klinik.) Hs.

A. J. Kluyver und **A. R. Struyk**, *Über die Funktion der Phosphate bei dem Zuckerabbau*. (Wechschr. f. Brauerei 43. 408—13. — C. 1926. II. 443.) SPIEGEL.

Hirosuke Naganishi, *Bildung von Polysacchariden durch Hefepreparate*. Die Ergebnisse von HARDEN u. YOUNG (Biochemical Journ. 7. 630 [1913]) über Synthese von Polysacchariden aus einfachen Zuckern werden bestätigt. Es werden keine bestimmten Bedingungen für diese Synthese gefunden, besonders wurde kein Zusammenhang zwischen der Menge der gebildeten Phosphorsäureester u. der Menge der Polysaccharide gefunden. B. von Glykogen konnte nicht mit Sicherheit erwiesen werden. Unter den Prodd. der Synthese befinden sich Dextrine. (Biochemical Journ. 20. 856—64. London, Lister Inst.) HESSE.

Hans v. Euler, **Hermann Fink** und **Ragnar Nilsson**, *Enzyme, Coenzyme und Biokatalysatoren in koproporphyrinreichen Hefen*. I. Mitt. *Das Zymase- und Oxydo-Reduktasesystem*. (Vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 151. 155; C. 1926. I. 2480.) Untersucht wurde Hefe, in der nach FISCHER u. FINK (Ztschr. f. physiol. Ch. 144. 101; C. 1925. II. 931) durch O-arme Züchtung in zuckerreicher Nährlsg. eine B. von *Koproporphyrin* erfolgt war. Als wichtigster Befund ergab sich, daß bei dieser Behandlung Unterhefe hinsichtlich der Bindung der Co-Zymase das Verh. einer Oberhefe annimmt, aus welcher die Co-Zymase nach dem Trocknen nicht mehr auswaschbar ist. — An dem aus nach FISCHER vorbehandelter Oberhefe erhaltenen Trockenpräparat wurde gezeigt, daß hinsichtlich der Auswaschbarkeit durch die Vorbehandlung keine Veränderung eingetreten war. — Bei der Best. des *Glykogens* nach BERTRAND traten Störungen durch anwesende Proteine auf. Es wurde daher folgendermaßen verfahren. 5 g Hefe wurden mit 20 cem 60%ig. KOH 6 Stdn. am Wasserbad erhitzt, dann 30 cem W. u. dann 150 cem A. zugesetzt. Der über Nacht ausgefallene Nd. wird filtriert u. dann in 85 cem warmer, 22%ig. HCl gel., 1 Stde. hydrolysiert u. die Lsg. auf 100 cem gebracht. In dieser Lsg. wird nach Neutralisieren mit KOH nach BERTRAND verfahren. Die Behandlung nach FISCHER u. FINK ergab eine wesentliche Steigerung des Gehaltes an Glykogen, u. zwar bei Unterhefe von 45,5 mg Glykogen/g Hefe auf 57,0 mg u. bei Oberhefe von 44,0 mg auf 59,0 mg. (Ztschr. f. physiol. Ch. 158. 302—22. Stockholm, Hochsch.) HESSE.

E. Tierchemie.

Émile André und **Th. François**, *Über die gesättigten aliphatischen Alkohole des Pottwals und des Walrats*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 497; C. 1926. I. 2714.) Von der Vermutung ausgehend, daß, falls in den Fetten des Pottwals niedere Homologe des Hexadecylalkohols (Hauptalkohol des Walrats) vorkommen, dieselben sich in den fl. Fetten (Spermacetiöl) befinden müssen, haben Vff. aus dem Kopföl des Pottwals die Alkohole dargestellt, acetyliert, die Acetate im Vakuum von 5 zu 5° fraktioniert u. aus den einzelnen Fraktionen die Alkohole zurückgewonnen. Letztere wurden in Aceton gel., die Lsgg. stark gekühlt u. die erhaltenen Krystalle mehrfach aus A. umkrystallisiert. Die erste Fraktion lieferte etwas *Tetradecylalkohol*, F. 38°, die anderen Fraktionen reichlich *Hexadecylalkohol*, die letzte Fraktion wenig *Octadecylalkohol*, F. 61°. Obwohl der Dodecylalkohol nicht aufgefunden werden konnte,

glauben Vff. sein V. im Pottwalöl noch nicht verneinen zu dürfen. Auch im Walrat wurde sehr wenig Tetracyclalkohol nachgewiesen. Da man letzterem in der Natur bisher nicht begegnet ist, wurde ein Vergleichspräparat aus Myristinsäure dargestellt u. mit dem Naturprod. ident. befunden. Das *Phenylurethan* zeigt F. 70°. Da dieser F. tiefer liegt als der des Dodecylphenylurethans, so wurden auch die Derivv. des Hexa- u. Octadecylalkohols dargestellt u. folgende FF. gefunden: C₁₂: 78°, C₁₄: 70°, C₁₆: 73°, C₁₈: 79,5°. FF. der entsprechenden Alkohole: 24, 38, 49, 61°. Da das Dodecylphenylurethan einen n. F. zeigt (Octylphenylurethan: F. 69°), so liegt die Abnormität beim Tetradecylurethan, von dem aus die FF. wieder langsam steigen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 183. 663—65.)

LINDENBAUM.

Henri Marcelet, *Untersuchung der aus dem Kopf eines Delphins (Delphinus delphis Lin.) extrahierten Öle*. Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences vgl. S. 781. Die 3 fetten Öle werden ausführlich beschrieben. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 39. 1265—75.)

LINDENBAUM.

W. Ssadirow, *Über die Methoden der chemischen Analyse von Tierorganismen*. (Vgl. Ssadirow u. Winogradow, Biochem. Ztschr. 150. 377; C. 1924. II. 1937). Erhitzt man während 6—12 Stdn. das soeben getötete Tier in verschlossenem Porzellangefäß auf 200°, so entsteht ein formloses Gemenge, das leicht in 4 Fraktionen zerlegt werden kann: 1. die wss. Lsg., die Zersetzungsprodd. von Eiweiß u. Zuckern enthält, 2. der äth. Auszug, der Fette, Phosphatide, Lipide, 3. der alkoh. Auszug, der Substanzen des Nerven- u. Gehirngewebes enthält, 4. der unl. Rückstand, zu 93—94% aus Asche bestehend. Die relative Menge der Fraktionen, sowie die Zus. jeder von ihnen wird bestimmt. Es ergab sich aber bisher kein Zusammenhang zwischen der Tierart u. der so gefundenen chem. Zus. — Der Wassergehalt des Tieres nimmt beim Wachstum ab. (Bull. Acad. St. Petersburg [6] 1926. 649—54. Staatl. Radiuminst.) BIKERMAN.

E₅. Tierphysiologie.

R. Krimberg und **S. Komarow**, *Über den Einfluß des Carnosins auf die Sekretionsarbeit der Magendrösen*. (Vgl. Biochem. Ztschr. 157. 197; C. 1926. II. 258.) Beim Hunde wird sowohl bei Magenfistel, als Magenblindsack durch intravenöse Injektion aus Liebigs Fleischextrakt hergestellten u. umkrystallisierten *Carnosins* in Mengen von ca. 10—20 mg Base pro kg Hund Anregung der Magensaftsekretion, zum Teil erhebliche beobachtet, so daß dem Carnosin eine *hormonartige Wrkg.* zugeschrieben wird. (Biochem. Ztschr. 176. 467—72. Riga, Physiolog. Inst.) MEIER.

Fritz Rothschild und **Max Jacobsohn**, *Der Einfluß von Insulin auf die Blutzusammensetzung beim Diabetes mellitus*. Bei Diabetikern werden Blutzucker, Cholesterin, organ. P, anorgan. P, Ca, K u. Rest-N vor u. nach Insulininjektion bestimmt. Es ergibt sich: Cholesterin ist erhöht, nach Insulin in den meisten Fällen nicht geändert, manchmal herabgesetzt, organ. P erhöht, steigt nach Insulin etwas an bei Heruntergehen des primär auch erhöhten anorgan. P, K ist erhöht u. sinkt nach Insulin, Ca steigt nach Insulin, vorher an oberer Grenze der Norm, Rest-N nach Insulin häufig herabgesetzt. (Ztschr. f. klin. Med. 104. 70—79. Berlin, I. med. Klinik.) MEIER.

Erwin Becher, **Fritz Doenecke** und **Stillfried Litzner**, *Quantitative Studien über die Fraktion der aromatischen Oxyssäuren im Blut bei Krankheiten*. Methode zur Gewinnung der aromat. Oxyssäuren aus Blut unter eingehender Berücksichtigung möglicher Fehlerquellen. Menge wird aus der Intensität der Xantoprotein- u. Millonprobe u. Titration annähernd geschätzt. Geringe Zunahmen bei Infektionskrankheiten, Lebercirrhose u. Herzinsuffizienz, starke bei Niereninsuffizienz, dabei auch Anhäufung in den Geweben! (Ztschr. f. klin. Med. 104. 29—43. Halle a. S., Med. Klinik.) MEIER.

Fritz Roller, *Über die Verteilung der Phosphorsäure im menschlichen Blute und ihre Schwankungen bei den einzelnen Individuen*. Anorgan. H₃PO₄ schwankt individuell zwischen ca. 11,6—22,5 mg.-%, organ. H₃PO₄ schwankt ebenfalls; die Menge der organ.

l. H_3PO_4 liegt zwischen 46,1 u. 83,3 mg-% im Durchschnitt, ist also um ein Mehrfaches größer als im Serum (Maximum 20 mg-%). (Biochem. Ztschr. 176. 483—89. Gießen, Med. Klinik.) MEIER.

V. Kollert und W. Starlinger, *Über das Verteilungsverhältnis der Eiweißkörpergruppen des Blutplasmas und Harnes bei Nierenkranken*. Es werden im Blut bestimmt: 1. Gerinnungsfraction (geronnenes Eiweiß im zellfreien Plasma), $(NH_4)_2SO_4$ Halb- u. Ganzsättigungsfraction, die letzten auch im Harn. Die Gerinnungsfraction ist bei Nierenkranken im Durchschnitt auf den doppelten Normalwert erhöht. Es findet sich häufig eine Hypalbuminose. $(NH_4)_2SO_4$ Halb- u. Ganzsättigungsfraction schwanken in noch nicht übersehbarer Weise. Im Harn fand sich nur bei geringem Eiweißgehalt keine $(NH_4)_2SO_4$ -Halbsättigungsfraction. (Ztschr. f. klin. Med. 104. 44—69. Wien, II. Med. Klinik.) MEIER.

H. J. Evensen, *Die Fermente des Urins und ihre klinisch-diagnostische Bedeutung*. Zusammenfassende Darst. des bisher über den Gegenstand Bekannten. Literatur. Eigene Verss. über das V. von Pepsin, Labferment u. diastat. Ferment im Harn bei verschiedenen Krankheiten. (Ztschr. f. klin. Med. 104. 6—28. Berlin, II. Med. Klinik.) MEIER.

Rich. Ege und Vald. Henriques, *Untersuchungen über die Bedeutung der Blutreaktion für die Lungenventilation*. Durch Einatmung CO_2 -haltiger Luft wird eine sehr viel größere Ventilationsvermehrung bei geringer Verschiebung der $[H^+]$ als bei durch Säureinjektion hervorgerufener starker Verschiebung der $[H^+]$ bewirkt. Die Wrkg. der CO_2 ist also spezif., nicht als Verschiebung der $[H^+]$ aufzufassen. Bei Einatmen von 20% CO_2 haltiger Luft hört die Erregbarkeit des Atemzentrums auf. (Biochem. Ztschr. 176. 441—66. Kopenhagen.) MEIER.

A. A. Horvath und H. C. Chang, *Der Einfluß von Sojabohnenfütterung auf die Blutilipase von Kaninchen*. Bei Fütterung von rohen Sojabohnen steigt der Gehalt des Serums an Lipase an, mit einem Abfall gegen den Tod der Tiere. Bei der Sektion werden Fettnekroseherde in den inneren Organen gefunden. (Amer. Journ. Physiol. 78. 224—34. Peking, Union Medical College Dep. of Medicine.) MEIER.

M. L. Drastich, *Über die Ausnutzung der Nahrung unter verschiedenem Sauerstoffdruck*. Larven von Salamandra maculosa wurden unter gleichen Nahrungsbedingungen bei reinem O_2 in Luft bzw. 50% O_2 oder 10% O_2 gehalten. Für 1 g Zunahme an organ. Substanz wurde in O_2 2,14 g organ. Substanz der Nahrung, in Luft 2,42—2,74 g u. in 10% O_2 -Atmosphäre 4,13 g verbraucht. (Bull. Soc. Chim. Biol. 8. 508—17 Bruo, Inst. de Biologie générale.) MEIER.

Agnes Fay Morgan, *Biologische Nahrungsprüfung. IX. Vitamin A in drei Käsesorten*. (VIII. vgl. Amer. Journ. Physiol. 69. 634; C. 1925. I. 693.) Es enthielten Cheddar (full cream) u. Limburger Käse soviel Vitamin A, daß eine tägliche Zugabe von 0,5 g zum Futter rachit. Ratten Heilung der Krankheit u. n. Wachstum bewirkte, 1 g Schweizer Käse (Emmenthaler) täglich brachte die Krankheitserscheinungen nur teilweise zum Verschwinden. (Amer. Journ. Physiol. 78. 11—16. Berkeley, Univ. of California, Lab. of Household Science.) MEIER.

Fritz Lieben und Daniel Lászlo, *Über die Beziehungen des Kreatins zum Eiweiß- und Kohlehydratstoffwechsel*. Die Kreatinkörperausscheidung geht dem ausgeschiedenen Gesamt-N im wesentlichen parallel bei geringerem Hervortreten der täglichen Schwan-
kung. Alimentäre Glykosurie ändert die Ausscheidung nicht, Phlorrhizin steigert nur gleichzeitig mit erhöhter N-Abgabe. Tetrahydro- β -naphthylamin bewirkt eine leichte Erhöhung. Errechnet man aus dem Gesamt-N den Eiweißzerfall, so ist die hierbei freiwerdende Argininmenge für die gebildeten Kreatinkörper weitaus ausreichend. Fütterung mit Eiweiß u. Arginin bringt keine Änderung, nur bei sehr großen Mengen kreatinfreien Fleisches findet eine länger anhaltende Erhöhung der Kreatin-

ausscheidung statt. (Biochem. Ztschr. 176. 403—30. Wien, Physiolog. chem. Inst. der Univ.) MEIER

S. Wermel, *Über den Mechanismus der Wirkung der kohlensauren Mineralbäder*. Es wird bei Zusatz von CaCl_2 zu kohlensauren Bädern eine Erhöhung des Serum-Ca in den meisten Fällen gefunden; da die Wrkg. solcher Bäder denen der Ca-Iontophorese klin. durchaus gleicht, wobei ebenfalls Serum-Ca ansteigt, wird die Wrkg. der Bäder auf die percutane Resorption von Salzen, in diesem Falle Ca^{++} , zurückgeführt. (Ztschr. f. klin. Med. 104. 80—93. Moskau, Staatsinstitut für Physiatrie u. Orthopaedie.) MEIER.

Armand J. Quick, *Die Bildung von gepaarten Glykuronsäuren im pankreaslosen Hund*. Der hungernde pankreaslose Hund scheidet Borneol u. Benzoesäure in gleicher Weise u. Menge an Glykuronsäure gebunden aus wie der n., gleichzeitig wird der Glykuronsäure entsprechend weniger Zucker im Harn ausgeschieden. (Journ. Biol. Chem. 70. 59—69. Philadelphia, Univ. of Pennsylv. Dep. of Physiol. Chem.) MEIER.

G. Giemsa, W. Weise und C. Tropp, *Chemotherapeutische Studien mit Vogel-malaria (Plasmodium praecox)*. Es werden eine große Zahl von Chininderivv. in ihrer Wrkg. bei Vogel malaria mit derjenigen bei menschlicher verglichen; *Chinidin, Cinchonin, Chinäthylin, Chinpropylin, Chinamylin, Hydrocuprein, Äthylhydrocuprein, Hydrochinin, Hydrochlorchinin, Hydrojodchinin, Chinindibromid, Dehydrochinin, Chitenin-äthylester, 5-Amino-, 5-Chlor-, 5-Bromhydrochinin* wirken ähnlich stark wie Chinin, während *Chitenin, Cuprein, Cinchonin, Chininchlorid, Desoxychin, Chinen, Acetyl-Hydrochinin, Chinicin, Chininon* wenig oder gar nicht wirksam waren. Im wesentlichen war die Wirkungsstärke gleich der bei menschlicher Malaria. (Archiv für Schiffs- u. Tropenhygiene 30. 13 Seiten. Sep.) MEIER.

S. Sei und W. Weise, *Studien über den Wirkungsmechanismus der Luestherapie mittels Wismut bei intravenöser Darreichung. Tribismutylweinsäures Na* wurde Kaninchen in Mengen von 15—20 mg intravenös injiziert. Die Verb. verschwindet sehr schnell aus der Blutbahn, relativ viel wird ausgeschieden, doch bleibt in allen Organen, besonders in Milz, wenig in Muskeln u. Gehirn Bi zurück, dieses muß die oft erst nach Tagen vollständige Abtötung der Spirochäten, mit erhöhter Abwehrtätigkeit des Organismus vereint, bewirken. (Archiv für Schiffs- u. Tropenhygiene 29. 6 Seiten. Sep. 1925.) MEIER.

G. Analyse. Laboratorium.

Paul H. Prausnitz, *Neuerungen an Glasfiltergeräten*. (Chem.-Ztg. 50. 809—10. — C. 1926. II. 2325.) JUNG.

Hans Pettersson, *Zum Nachweis der bei Elementverwandlungen durch Atomzertrümmerung entstehenden Produkte*. Zusammenfassender Aufsatz über den gegenwärtigen Stand der Atomzertrümmerungsverss. u. Betrachtungen über die Möglichkeiten eines chem. oder spektroskop. Nachweises der gebildeten Atomreste. (Mikrochemie 4. 177—84. Wien, Inst. für Radiumforschung.) DERSIN.

Hantaro Nagaoka und Tadao Mishima, *Ein einfaches Interferenzspektroskop für die genaue Messung von Wellenlängen*. Da bei der normalen Anordnung von Interferometern in Kombination mit Prismen- oder Gitterspektrographen schwache Linien oft der Beobachtung entgehen, verlegen Vff. das Interferometer in den Kollimator des Spektroskops, indem sie an Stelle der üblichen doppelkonvexen eine plankonvexe Linse setzen, deren ebener Fläche eine planparallele Glasplatte, getrennt durch eine parallele Luftschicht, gegenübersteht. Die ebenen Flächen sind schwach versilbert; ihr gegenseitiger Abstand wird durch dazwischengelegte Quarzzyylinderchen konstant gehalten. Bei Verwendung einer 1,2699 cm dicken Luftschicht u. Zentrieren der entstehenden Interferenzstreifen läßt sich die Genauigkeit eines Milli-Å erreichen. (Proc. Imp. Acad. Tokyo 2. 110—11. Tokyo, Inst. of Physic. a. Chem. Res.) FRANKENB.

W. Ewald, *Über einen neuen Taschenpolarisationsapparat für Chemiker*. Ist bereits S. 2617 referiert. (Chem.-Ztg. 50. 774—75.) BÖTTGER.

Gulbrand Lunde, *Beiträge zur quantitativen, organischen Mikroanalyse*. Es werden Erfahrungen mitgeteilt bei der Mikro-Elementaranalyse, bei der Best. von Carboxyl, bei der Best. von Methoxyl u. bei der Rk. von BLANC (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1356 [1907]) zur Best. von aliphat. Dicarbonsäuren. (Biochem. Ztschr. 176. 157—64. Oslo, Univ.) HESSE.

O. Wintersteiner und **H. Hannel**, *Über eine einfache Bestimmung von Arsen in kleinen Mengen organischer Substanzen*. Die Methode beruht darauf, daß As unter Zerstörung der organ. Substanz zu AsO_4 oxydiert wird, welches aus KJ J frei macht, das mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ titriert werden kann.

Ausführung: 7—12 mg Substanz werden im Kjeldahlkolben mit 1 ccm 30%ig. H_2SO_4 u. einigen Tropfen konz. HNO_3 aufgekocht, der Vorgang unter Erneuerung der HNO_3 wiederholt u. die organ. Substanz durch Zusatz einiger Tropfen Perhydrol mehrfach abgeraucht. Zur Zers. der gebildeten Sulfomonopersäure mit 1 ccm H_2O versetzt u. bis zur Entw. von SO_3 -Dämpfen eingedampft u. der Vorgang wiederholt. Nun wird noch 1 ccm H_2O zugefügt, zur Entfernung von Luft aufgekocht u. mit frisch ausgekochter konz. HCl in einen 150 ccm Schliffkolben übergespült. Darauf werden 2 ccm 4%ig. jodatfreier KJ-Lsg. zugefügt u. 10 Min. verschlossen stehen gelassen. Die Titration des ausgeschiedenen J erfolgt mit 0,01-n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ aus einer Preglschen 10 ccm fassenden Mikrobürette. Ist die Lsg. nur mehr schwach gelb gefärbt, wird mit H_2O auf 20 ccm gebracht u. 5 Tropfen 1%ig. Stärkelsg. zugefügt. Darauf wird zu Ende titriert, als Endpunkt gilt das Auftreten eines charakterist. schwach rötlichen Farbtons. Bei Ggw. von Halogenen in den organ. Substanzen sind besondere Vorsichtsmaßregeln notwendig, um richtige Resultate zu erhalten. Die Methode gibt zuverlässige Werte u. soll besonders für die organ. Elementaranalyse brauchbar sein. (Mikrochemie 4. 155—67. Graz, Univ.) DERSIN.

Elemente und anorganische Verbindungen.

C. W. Mason und **E. M. Chamot**, *Mikroskopische Erkennung von Bromiden, Hypobromiten und Bromaten mittels m-Phenylendiamin*. Vff. fanden, daß m-Phenylendiamin auch in Ggw. der übrigen Halogene ein spezif. Reagenz auf freies Br ist, das mit wss. m-Phenylendiaminlsgg. einen weißen Nd. von 2,4,6-Tribrom-m-phenylendiamin gibt, der in H_2O schwer l., in verd. H_2SO_4 besser l. u. ll. in A. ist. Der Nd. ist bei Fällung in konz. Lsgg. amorph, in verd. Lsgg. oder bei Ggw. von wenig H_2SO_4 kristallinisch. Das Hydrochlorid des Reagenzes ist besser zu verwenden, da haltbarer als die freie Base. Cl u. J geben keinen Nd., in großem Überschuß anwesend, rufen sie B. öligler Tropfen hervor, die aber an der Luft verschwinden u. mit den Br-Krystallen nicht zu verwechseln sind. Aus Hypobromiten, Bromiden u. Bromaten wird das Br auf übliche Weise in Freiheit gesetzt u. in einer mit der Reagenzlg. beschickten Vorlage aufgefangen. Die Methode ist für die Mikroanalyse besonders geeignet. (Mikrochemie 4. 145—48. Cornell University, U. S. A.) DERSIN.

Gulbrand Lunde, *Die neueren Methoden zur Bestimmung kleinster Jodmengen*. Krit. Betrachtung gravimetr., titrimetr. u. colorimetr. Mikromethoden zur Best. von J u. Angabe der Genauigkeiten. (Mikrochemie 4. 172—76. Oslo, Univ.) DERSIN.

Faustino Diaz de Rada, *Sehr empfindliche Fällungsreagenzien für Natriumion*. Einige Nachweis- und Trennungsmethoden in der Alkali- und der Erdalkaligruppe. (Vgl. S. 618.) In alkoh.-wss. Lsg. werden Erdalkali-Alkali-Ferrocyanide $\text{Me}^{\text{II}}\text{Me}'_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ ausgefällt, die dazu nötige A.-Konz. steigt mit fallendem At.-Gew. des Alkalis. In der Reihenfolge Li, NH_4 , Na, K, Rb, Cs u. Mg, Ca, Sr, Ba fällt bei geeigneter A.-Konz. jedes Ion jedes folgende als Doppelferrocyanid. Die mkr. Unterscheidung der mit

$\text{Li}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ausgefallten Na- u. K-Salze gelingt leicht. Als empfindliches Reagens für Na' dient eine Lsg. von $\text{Li}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ in 72,8%ig. A., der soviel MgCl_2 zugesetzt ist, daß eben noch kein Nd. entsteht, Fällung von $\text{MgNa}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$. Setzt man einige Tropfen etwa 1%ig. Lsg. von Na- oder K-Salz zur alkoh.-wss. Lsg. von $\text{Li}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ u. fügt einen Tropfen CuSO_4 -Lsg. zu, so entsteht bei Na' klare Lsg., dunkler gut absitzender Nd., bei K' trübe gelbe Lsg., voluminöser rosa Nd., auch mit Fe-Salzen reagieren Na' u. K' verschieden. (Anales soc. espanola Fis. Quim. 24. 442—51. Madrid, Radioakt.-Inst.)

R. K. MÜLLER.

R. Strebinger und **J. Mandl**, *Die quantitative mikrochemische Bestimmung des Strontiums*. Die Fällung des Sr-Salzes erfolgt durch Zusatz von verd. H_2SO_4 unter Beigabe eines der gesamten Fl.-Menge gleichen Vol. 96%ig. A. bei einer Temp. von 50—60°. Darauf 1 Stde. auf 50—60° erwärmen. Der Nd. wird durch ein Preglesches Halogenfilterröhrchen abgesaugt u. zunächst mit 50%ig. A., der einige Tropfen H_2SO_4 enthält, dann 2—3-mal mit reinem Alkohol gewaschen u. bei 170—180° getrocknet. Die unterste Grenze des noch bestimmbaren Sr ist 0,3—0,4 mg. Über die Einzelversuche siehe Tabelle. (Mikrochemie 4. 168—71. Wien, Techn. Hochsch.)

DERSIN.

Fritz Feigl und **Ignaz Pollak**, *Über eine neue Methode zur mikrochemischen Bestimmung des Silbers*. Als Fällungsmittel dient *Rhodanin* oder *Isonitrosorhodanin*, Ag wird als Ag-Rhodanin gefällt u. gewogen. Abwesenheit von Hg-Salzen erforderlich. Zur Darst. von Rhodanin dient die Vorschrift von NENEKI, (Journ. f. prakt. Ch. [2] 16. 1 [1877]). Das Vol. der Fl. soll nicht mehr als 3—4 ccm betragen. Nach Zusatz von 1—3 Tropfen verd. HNO_3 (1:10) wird mit Überschuß an Rhodaninlg. gefällt, nach 30 Sek. durch das Preglesche Halogenfilterröhrchen filtriert, mehrfach mit HNO_3 -haltigem H_2O u. zuletzt mit A. gewaschen. Der Nd. wird bei 70—75° im Regenerationsblock unter Luftdurchsaugen 6—10 Min. getrocknet. Die Methode soll gegenüber der AgCl-Fällung den Vorteil der größeren Genauigkeit in stark verd. u. Cl'-haltigen Lsgg. haben. (Mikrochemie 4. 185—87. Wien, Lab. des Vereins „Volkshelm“.)

DERSIN.

F. Pavelka, *Über Tüpfelreaktionen zum Nachweis von Titan, Zirkonium und Thorium*. Vf. stellt fest, daß die Hydroxyde des Th, Ti u. Zr mit Alizarin intensiv gefärbte Verbb. geben, die einen Nachweis in Form einer Tüpfelrk. gestatten. Zur Ausföhrung der Unters. bereitet man Reagenzpapier durch Tränken von Filterpapierstreifen mit alkoh. Alizarinlg. Auf das getrocknete Papier wird mit einer Pipette ein Tropfen der zu prüfenden Lsg. gebracht u. über eine Flasche mit konz. NH_3 gehalten. Dadurch wird der Farblack gebildet, der durch Trocknen noch deutlicher wird u. für Ti rotviolett, für Zr himbeerrot u. für Th violett ist. Empfindlichkeit für Ti: 1:166 000, für Zr: 1:103 000 u. für Th: 1:125 000. (Mikrochemie 4. 199—201. Wien.)

DERSIN.

R. Grengg, *Über die sogenannte lösliche Kieselsäure in Kieselgesteinen und kieselselten Gesteinen und ihre Ermittlung*. Vf. erläutert die Unterschiede verschiedener SiO_2 -Mineralien; krystallisiertes SiO_2 ist allgemein in Alkalien schwerer l. als amorphes. Es wird eine Reihe von Versuchsergebnissen betreffend das Adsorptionsvermögen zahlreicher SiO_2 -Mineralien gegenüber *Malachitgrün* mitgeteilt. Vf. berichtet weiterhin über Löslichkeitsverss. mit feinem Pulver von 20 verschiedenen SiO_2 -Mineralien in 10%ig. Na_2CO_3 -Lsg. u. Best. der l. SiO_2 . Es wird ferner über die Ergebnisse von Dünn-schliffunterss. an 34 verschiedenen SiO_2 -Mineralien berichtet. (2 Tafeln). (Mikrochemie 4. 129—44. Wien, Techn. Hochsch.)

DERSIN.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

E. Siersch, *Vergleichende Versuche über die Mäule- und Phloroglucinreaktion beim Nachweis der Verholzung*. Vf. unternimmt vergleichende Verss. über die Phloroglucin- u. Mäule-Probe an verholzten Geweben. Die Mäuleprobe wird durch einen anderen Stoff wie die Phloroglucinrk. hervorgerufen u. kann nicht als Rk. auf verholzte Membranen angesehen werden, denn die Rotfärbung mit Mäulereagenz kommt

auch dann zustande, wenn die Phloroglucinrk. ausbleibt. Erscheinung ist in der nicht vorbehandelten Pflanze häufig u. konnte künstlich durch Behandlung von Schnitten mit Stoffen hervorgerufen werden, die das Lignin im Gewebe zerstören. Die Phloroglucinrk. ist dann negativ, die Mäulerk. noch positiv. Auch verschiedene organ. Substanzen, welche mit Phloroglucin-HCl Rotfärbung zeigten, ergeben negativen Verlauf der Mäulerk. (Tabellen). Wenn man im Pflanzenreiche von der untersten Stufe ansteigt, so setzt die Rotfärbung mit Mäulereagenz erst bei manchen Selaginellaarten ein — bei einigen nur Braunfärbung —, während die Phloroglucinrk. schon von den Farnen anfangen positiv verläuft. Die Gymnosperme weisen ganz vereinzelt positiven Ausfall der Manganatr. auf. Erst bei den Dikotyledonen herrscht positiver Verlauf der Mäulerk. vor. Eine Ausnahme ergab hier *Nuphar luteum*. Bei den Monokotyledonen konnte wieder öfters nur Braunfärbung mit KMnO_4 festgestellt werden. Vf. betont, daß der Stoff, der die Mäulerk. bedingt, zwar vielfach im verholzten Gewebe vorkommt, aber kein kennzeichnendes Merkmal des Holzes darstellt. (Mikrochemie 4. 188—98. Wien, Univ.)

DERSIN.

Joseph Neuburger, *Blutanalysen bei Anaemia perniciosa*. Der Blutzuckergehalt bei perniziöser Anämie weicht in keiner Richtung nennenswert vom n. Wert ab, ebensowenig der Gehalt an Gesamtechloriden u. Ca. Das Krankheitsstadium übt auf die chem. Blutzus. keinen Einfluß aus, sowohl im tiefsten Rezidiv wie in der besten Remission liegen die Werte für Zucker, NaCl u. Ca innerhalb oder ganz nahe der Norm. (Dtsch. med. Wchschr. 52. 1733. Berlin, Univ.)

FRANK.

A. Klisiecki, *Über einen regelmäßigen Unterschied in der Zusammensetzung des männlichen und weiblichen Menschenblutes*. (Vgl. Biochem. Ztschr. 172. 442; C. 1926. II. 2075.) Methode zur Best. von Harnstoff in 0,1 ccm Blut. Zerlegung des Harnstoffs mit Urease, Dest. nach Parnas, Neßlerbest. im Wolffcolorimeter. Ca. 5% größter Fehler. Bei 12 von 15 Frauen wurden Harnstoff-N-Werte 6,24—10,5 mg-%; bei 25 Männern Werte von 10,8—17,9 mg-% gefunden, so daß dem Anschein nach der Durchschnittswert im männlichen Blut erheblich höher liegt. (Biochem. Ztschr. 176. 490—500. Lwów, Med. chem. Inst.)

MEIER.

Erwin Becher, Stillfried Litzner und Willi Täglicb, *Der Phenolgehalt unter normalen und pathologischen Verhältnissen*. I. Mitt. *Eine Bestimmungsmethode von freiem und gebundenem Phenol im Blut für klinische Zwecke*. Die freien Phenole werden nach Zusatz von NaHCO_3 abdest., dann mit glasiger H_3PO_4 angesäuert u. die durch Hydrolyse frei werdenden gebundenen Phenole ebenso abdest., beide Portionen erschöpfend mit Ä. extrahiert u. der Rückstand mit Millons Reagens durch Vergleich mit Standardlsg. bestimmter Zus. colorimetr. bestimmt. Fehlermöglichkeiten werden eingehend erörtert. (Ztschr. f. klin. Med. 104. 182—94. Halle a. S., Med. Klinik.)

MEIER.

Erwin Becher, Stillfried Litzner und Willi Täglicb, *Der Phenolgehalt des Blutes unter normalen und pathologischen Verhältnissen*. II. Mitt. *Ergebnisse der klinischen Untersuchungen*. (Vgl. vorst. Ref.) Freies Phenol kommt n. Weise im Blut nicht vor, gebundenes Phenol schwankt um 0,12 mg-% (geringster Wert 0,04 mg-%). Zunahme des gebundenen Phenols u. Auftreten freien Phenols wurde bei perniziöser Anämie, Lungengangrän, Lebercirrhose u. Magenkarzinom gefunden. Bei Schrumpfnieren u. Urämie war gebundenes Phenol frühzeitig stark erhöht, auch häufig freies Phenol vorhanden. (Ztschr. f. klin. Med. 104. 195—206.)

MEIER.

Robert P. Kennedy, *Der Gebrauch von Lichtfiltern in der Colorimetrie mit einer Methode zur Bestimmung des Hämoglobins*. Durch Vorsetzen eines Lichtfilters, welches nur Licht in der Gegend der Absorptionsstreifen der zu untersuchenden Substanz (Oxyhämoglobin) durchläßt, wird eine quantitative Best. desselben aus der Schattensintensität durch Vergleich mit vorher geeichten Graufiltern ermöglicht. Fehler ca. 3%. (Amer. Journ. Physiol. 78. 56—63. Rochester School of Medicine, Dep. of Pathology.)

MEIER.

M. Benjasch, *Zum bakteriologischen Nachweis von Zuckerarten im Harn*. Parallel vorgenommene Prüfung mit *B. coli* u. *B. typhi* gestattet eine zuverlässigere Differenzierung der Glucose u. des Milchezuckers im Harn als die Prüfung mit *B. coli* allein, weil im Harn, der Milchezucker enthält, *B. typhi* keine Gärung hervorruft. Für ikter. Harn ist dies Verf. unbrauchbar, weil der alkalisierte ikter. Harn mit Lackmuskintur nicht eine blaue, sondern eine grün-braune Verfärbung annimmt, die nach Zers. des Zuckers in eine von ihr kaum unterscheidbare Verfärbung übergeht. Im allgemeinen steht diese Rk. an Zuverlässigkeit u. Deutlichkeit der Gärungsprobe mit Hefe nach. *B. coli* u. *B. typhi* zersetzen den Phloridzinzucker viel langsamer als den diabet. infolge der hemmenden Wrkg. des Phloridzins bzw. seiner Zerfallsprodd. auf die Lebenstätigkeit der Bakterien. (Dtsch. med. Wehschr. 52. 1733. Kiew.) FK.

M. Gutstein, *Das Ektoplasma der Bakterien*. 5. Mitt. *Färberischer Nachweis und chemischer Bau des Ektoplasmas der gramnegativen Bakterien*. (4. vgl. Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. 95. 1; C. 1925. II. 730.) Bei den gramnegativen Bakterien gelang die Färbung des sicher anzunehmenden Ektoplasmas mittels der bei den grampositiven bewährten Art der Tanninbeize nicht. Nach vielen ergebnislosen Vers. zeigte sich Behandlung mit konz. (30%ig.) Tanninlsg. während mehrerer Min., folgende Wasserspülung u. Nachfärbung mit gewissen, durchaus nicht allen bas. Farbstoffen wirksam. Von diesen kommen namentlich Methylviolett, Safranin, Fuchsin, Methylenblau u. Methylenblau 2 B extra in Frage. Es werden mehrere Färbemethoden angegeben. Von diesen zeigen die meisten offenbar nicht das gesamte (doppeltkonturierte) Ektoplasma an, dieses gelang bisher anscheinend nur mit einer Carbofuchsin-Essigsäure-Tannin-Methylenblaumethode. — In ähnlicher Weise wie bei den grampositiven Bakterien konnte auch im Ektoplasma der negativen *bas. Eiweiß* u. *Lipoid* nachgewiesen werden. Der Unterschied besteht nur darin, daß das Ektolipoid hier zwar durch Viktoriablau nachweisbar, aber nicht gramfest ist. Vielleicht beruht er nur auf Verschiedenheiten in den Mengenverhältnissen dieses Lipoids. Die Bedeutung der Lipidmembran, besonders bzgl. Einw. der Desinfektionsmittel, wird erörtert. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 100. 1—9. 1 Tafel. Berlin, Univ.) SPIEGEL.

Albert Berthelot und **M. Chaduc**, *Über den Jodindex der käuflichen Peptone*. Teilweise zur Charakterisierung der verschiedenen Handelspeptone, besonders aber, um die Gleichmäßigkeit einzelner Lieferungen derselben Marke zu kontrollieren, wird in Ergänzung der bisher üblichen Prüfungen Best. des alkal. u. sauren Jodindex, d. h. der mg J, die von 1 g Pepton in alkal. bzw. saurer Lsg. gebunden werden, empfohlen. Für die Bestst. werden 5 g völlig trockenes Pepton in dest. W. zu 100 ccm gel. 5 ccm dieser Lsg. werden mit 50 ccm W. u. 30 ccm carbonatfreier NaOH-Lsg. von 36° Bé., dann aus einer Bürette mit Überschuß von $\frac{1}{10}$ -n. J-Lsg. in kleinen Anteilen u. mit kleinen Pausen versetzt — den Überschuß erkennt man durch die Braunfärbung der Fl. bei Zusatz von 1 Tropfen HCl —; man läßt dann unter häufigem Schütteln 20 Min. stehen, säuert mit HCl gegen Lackmus an u. titriert das überschüssige J. Weitere 5 ccm der Peptonlsg. werden mit 5 ccm 20%ig. Trichloressigsäurelsg. versetzt, dann mit J-Lsg. bis zur Bläuung von Stärke. Es werden die J-Indices verschiedener Peptone angeführt. Der alkal. Index läßt Beziehungen zum Spaltungsgrade u. zum Gehalt an gewissen Aminosäuren wie *Tyrosin* erkennen, der saure unterrichtet in gewissem Grade über Gehalt an *Thioaminosäuren*. (Bull. Soc. Chim. Biol. 8. 936—39. Inst. PASTEUR.) SPIEGEL.

Clément Genot, *Einige Versuche zur Identifizierung des Tetronals*. 30 mikrochem. u. 26 Farbrrkk., 5 mikroskop. Abbildungen. (Journ. Pharm. de Belgique 8. 763—67. Lüttich, Univ.) ROJAHN.

Gustaf Alsterberg und **Artur Håkansson**, *Über Manoiloffs Reaktionen und die Möglichkeit, mit Hilfe dieser das Geschlecht zu bestimmen*. Eine Rk., von MANOILOFF zur Geschlechtsbest. angegeben, bei der zu Blutkörperchenemulsion bestimmte Mengen

wss. Papayotinslg., alkoh. Dahliafarblsg., $1\frac{1}{2}\%$ wss. KMnO_4 , konz. HCl , Thiosinaminlslg. zugesetzt werden u. Färbung für weibliches Geschlecht, Entfärbung für männliches charakterist. sein soll, wird analysiert u. gezeigt, daß diese Rk. nicht spezif. ist, sondern durch die Quantität beliebiger Reduktionsmittel in willkürlicher Richtung erzielt werden kann. (Biochem. Ztschr. 176. 251—65. Lund, Zoolog. u. Botan. Inst.) MEIER.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

Bühning A.-G., *Der Okulikondenstopf*. Der durch Skizze u. Abbildungen dargestellte Kondensstopf besitzt einen geschlossenen Schwimmer u. ein Schauglas zur Kontrolle der Funktion des App. Ventil Sitz u. Kegel sind aus Krupp'schem nichtrostenden Hartstahl; der ganze Mechanismus ist herausnehmbar. (Chem.-Ztg. 50 809. Landsberg, Bez. Halle a. S.) JUNG.

Alexander Ogilvie, *Siebanlage*. Beschreibung u. Abbildung neuerer Siebmaschinen. Vf. sieht einen Vorteil in der Trennung von Zerkleinerung- u. Siebmaschine, die früher meistens in einem App. vereinigt waren. Man erreicht größere Ausbeute bei kleinerem Kraftverbrauch. (Chemistry and Ind. 45. 713—18. 735 bis 736.) NEIDHARDT.

Superior Chemical Products Corp., Illinois, übert. von: **Arthur Ritz**, Chicago, Illinois, *Chemisches Wärmeerzeugungsmittel*, bestehend aus Eisenteilchen, einem I. Metallsalz (CaCl_2), S u. NaCl . (A. P. 1 602 456 vom 24/1. 1923, ausg. 12/10. 1926.) KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie, Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: **Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.**, Leverkusen b. Köln a. Rh., *Vorrichtung zum Regeln der Temperatur von überhitztem Dampf durch Einspritzen von Wasser*. Das W. wird auf Metallkegel, Ringe o. dgl. aufgespritzt u. so dem Dampf eine große Oberfläche des W. geboten. (Holl. P. 15 347 vom 15/11. 1924, ausg. 15/10. 1926.) KAUSCH.

John Wilfred Wickes, Natal, *Vorrichtungen zum Trennen von Flüssigkeiten von fein zerteilten festen Stoffen*, bestehend aus einer Reihe übereinander in einem Gefäß angeordneter Glocken. (F. P. 611 230 vom 12/2. 1926, ausg. 23/9. 1926. E. Prior. 19/2. 1925.) KAUSCH.

R. C. E. Mewes, Dortmund, *Gasgemischtrennung durch Verflüssigung*. Die zu rektifizierende Luft o. dgl. wird gleichzeitig in zwei Trennkolonnen, die unter verschiedenen Drucken arbeiten, eingeführt. (E. P. 257 325 vom 25/5. 1925, ausg. 23/9. 1926.) KAUSCH.

J. A. Topf & Söhne, Erfurt, *Kanaltrockner aus fahrbaren und aneinanderstoßenden Trockenwagen nach Pat. 425 844*, dad. gek., daß jeder Wagen mit einem hinter den Trockenabteilen befindlichen u. durch einen herausnehmbaren oder umlegbaren Zwischenwandteil unterteilten freien Luftraum versehen u. der letzte Wagen durch eine Abdeckung o. dgl. abschließbar ist. — Der gemäß dem Hauptpat. besonders gebaute Endwagen für die Luftumleitung fällt hierbei fort. (D. R. P. 430 389 Kl. 82a vom 1/7. 1924, ausg. 17/6. 1926. Zus. zu D. R. P. 425 844.) OELKER.

Frank Howard Douthitt, V. St. A., *Trocknen von flüssigen Stoffen*, wie Milch, Eier, Malzextrakt, Fruchtsäfte. Man führt in die Mitte der in Umwirbelung befindlichen, zu trocknenden Fl. einen Teil dieser durch Luft zerstäubten, getrockneten Fl., wobei die Luft in Richtung der Achse der Wirbelbewegung entweicht u. die getrockneten Teilchen in die Flüssigkeitsmasse einführt. (F. P. 611 199 vom 28/1. 1926, ausg. 22/9. 1926.) KAUSCH.

Joseph C. W. Frazer, Baltimore, Maryland, *Katalysator für Oxydationsreaktionen*, bestehend aus fein verteiltem porösen MnO_2 , das durch Behandeln einer Mn-Verb. ($MnSO_4$) mit k. HNO_3 erhalten wird. (A. P. 1 602 404 vom 23/9. 1924, ausg. 12/10. 1926.)

KAUSCH.

III. Elektrotechnik.

R. W. Roberts, *Abänderung an der Shearer-Röntgenröhre*. Die Abänderung bezweckt die Herst. einer zuverlässigen, luftdichten Verb. an der Verbindungsstelle des Vakuumansatzes mit der Innenwand des Wassermantels. (Journ. Scient. Instruments 3. 419—20. Liverpool, Univ.)

BÖTTGER.

L. F. Pierce, *Untersuchungen am Poulsenlichtbogengenerator mit longitudinalem Feld*. Vf. untersucht die Gasrkk., die im Laufe der normalen Periode von Bögen mit longitudinalem Magnetfeld stattfinden. Der gewählte Lichtbogen war mit wassergekühlten Metallelektroden versehen u. konnte annähernd ein Kilowatt aufnehmen. Die luftdichte Bogenkammer war aus Pyrexglas in Form eines Ringes. Es war nicht möglich, den Bogen in He, N_2 , NH_3 oder H_2 zu betreiben, obgleich letzterer infolge des großen Diffusionskoeffizienten u. der hohen Wärmeleitfähigkeit sich am meisten empfohlen hätte. Bessere, wenn auch prakt. unverwertbare Ergebnisse, lieferten *Leuchtgas* u. *Methan*, die als längste Brenndauer 5 bzw. $5\frac{1}{2}$ -Std. aufwiesen. Durch die Unters. wurde klar gestellt, daß zum erfolgreichen Betrieb Kohle notwendig ist, die am vorteilhaftesten durch Zers. von eingeführten KW-stoffen gebildet wird. Ausgezeichnete Ergebnisse lieferte 95%ig. *Äthylalkohol*, der (nach Verdampfung u. Zers. mittels einer besonderen Vorr.) seitlich in die Bogenkammer eingeführt wurde. Denaturierter Alkohol gibt hingegen geringere Ergebnisse als Leuchtgas. Im Gegensatz zu FULLER (Proc. Inst. Rad. Eng. 7. 464 [1919]) zeigt Vf., daß bei der Zers. des A. in Bögen im transversalen wie im longitudinalen Magnetfeld kein CO_2 entsteht, sondern nur H_2 u. KW-stoff mit vielleicht einer Spur CO neben inertem Gas auftreten. (Ztschr. f. techn. Physik 7. 388—96. 461—66. San Diego [Cal.])

BEHRLE.

Franz Gerlach, Tschechoslowakei, *Alkalichloridelektrolyse*. Man verwendet zum Transport des Hg oder anderer fl. Metalle in Ggw. von Fl. (W., verd. Alkalilaugen, Salzlsgg. usw.) eine Vorr., die eine senkrechte oder geneigte, volle oder geteilte Schraube mit einer Kurvenscheibe darüber enthält, die zum Teil an der Drehung teilnimmt. (F. P. 30 954 vom 22/9. 1925, ausg. 6/10. 1926. D. Prior. 22/12. 1924. Zus. zu F. P. 596 918; C. 1926. I. 1255.)

KAUSCH.

Western Electric Co. Ltd., London und **Western Electric Co., Inc.**, New York, *Elektrische Isoliermassen*. Zum Unentflammarmachen von elektr. Isoliermassen, insbesondere von Kautschuk, setzt man den Mischungen einen anorgan. Stoff von hoher Wärmeleitfähigkeit u. einen organ. chlorierten Körper zu; man vermischt z. B. 20 Teile Kautschuk mit 25 Teilen *Chlornaphthalin*, 10 Teilen eines Vulkanisiermittels, 2 Teilen eines Vulkanisationsbeschleunigers u. 33 Teile Kieselsäure. (E. P. 252 856 vom 1/5. 1925, ausg. 1/7. 1926.)

FRANZ.

Österreichische Siemens-Schuckert-Werke, Wien, *Elektrische Isolationen*. Man bringt auf die zu isolierenden Körper *Kautschukmilchsäfte* auf u. läßt eintrocknen, der Kautschukmilch werden vorher die zur Vulkanisation erforderlichen Stoffe, wie Schwefel, Vulkanisationsbeschleuniger, Farbstoffe, mineral. Beimengungen usw. zugesetzt. Man überzieht z. B. den blanken Draht durch Durchziehen durch eine mit Schwefel versetzte Kautschukmilch, umwickelt mit Papierband, zieht den umwickelten Leiter wieder durch die Kautschukmilch, umwickelt wieder mit Papier u. wiederholt das Verf. so oft, bis die isolierende Schicht die erforderliche Dicke besitzt, dann wird vulkanisiert. Man kann auch so verfahren, daß man das Papier oder Gewebe durch die Kautschukmilch zieht u. dann den Leiter umwickelt. Zur Herst. von isolierenden

Formkörpern werden mehrere einzeln an der Oberfläche mit Kautschukmilch behandelte Faserstoffschichten zusammengesetzt u. hierauf vulkanisiert. (Oe. P. 104 007 vom 4/10. 1923, ausg. 25/8. 1926.) FRANZ.

Albrecht Heil, Fränkisch-Crumbach, *Galvanisches Element*, 1. dad. gek., daß als positive Elektrode eine Chromlegierung benutzt wird. — 2. dad. gek., daß eine Legierung aus Cr, Co u. Ni benutzt wird. — 3. dad. gek., daß der Legierung noch ein anderes Metall, z. B. Mn, zugefügt wird. — Das Element kann sehr starke Ströme erzeugen; eine Zelle von 27 × 22 × 10 cm Größe vermag 15—20 Stdn. lang 10 Amp. abzugeben. (D. R. P. 435 747 Kl. 21b vom 15/5. 1925, ausg. 16/10. 1926.) KÜHLING.

E. Heese, Plottenberg, Westf., *Galvanische Batterien*. Bei Braunsteinkohle-Zinkelementen wird die Oberfläche der positiven Elektrode aus reinem Zn gebildet u. die Braunsteinkohlelektrode in einer Hülle aus tier. oder pflanzlicher Haut (Fischblase) untergebracht, welche mikroskop. feine Poren besitzt, im übrigen aber undurchlässig ist. Der Elektrolyt besteht aus einer Lsg. von Zn(NH₄)₂Cl₂. Das Element kann wie ein Sammler geladen werden. (E. P. 254 549 vom 21/8. 1925, ausg. 29/7. 1926.) KÜHLING.

Chemische Fabrik Johannisthal G. m. b. H., Berlin-Rudow, **Karl von Vietinghoff-Scheel**, Berlin, und **Friedrich Trostler**, Berlin-Schöneberg, *Aufarbeitung der Füllmasse aus gebrauchten Trockenbatterien*, 1. dad. gek., daß die M. zunächst bei gewöhnlicher Temp. mit verd. Säuren ausgezogen u. sodann bei höherer Temp. mit wss. SO₂ behandelt wird. — 2. dad. gek., daß der nach der Behandlung mit wss. SO₂ anfallende Graphit zwecks Enteisung mit stärkeren Säuren eventuell bei Ggw. von SO₂ erhitzt wird. (D. R. P. 435 748 Kl. 21b vom 7/1. 1926, ausg. 16/10. 1926.) KÜHL.

International General Electric Co., Inc., übert. von: **William Paul Zabel**, New York, *Elektronen aussendende Elektroden*. Reines Wolframpulver wird, gegebenenfalls feucht, mit etw. 0,5% C in Form kolloiden Graphits, Stärke o. dgl. u. etwa 2,5% Th₂O₃ innig gemischt, die Mischung in einer Atm. von H₂ auf 800—900° erhitzt, gesiebt, zu etwas porigen Stäben gepreßt, die Erzeugnisse gesintert u. in üblicher Weise zu Fäden o. dgl. verarbeitet. (Aust. P. 21 027 vom 16/12. 1924, ausg. 9/6. 1925. A. Prior. 18/12. 1923.) KÜHLING.

V. Anorganische Industrie.

C. R. Houseman, *Die neuzeitliche Entwicklung der Herstellung von Sauerstoff aus Luft*. (Vgl. S. 1452.) Bei Verwendung des aus fl. Luft gewonnenen O₂ übt eine Verunreinigung durch Ar, bei Verwendung des auf elektr. Wege erhaltenen O₂ eine solche durch H₂ einen hemmenden Einfluß auf die Geschwindigkeit des Metallschneidens mittels des O₂-C₂H₂-Brenners aus. Durch Benutzung eines neuartigen Separators u. durch Umbau der bisherigen Rektifizierkolonne ist es möglich, die Menge der Verunreinigungen zu verringern u. einen O₂ mit mindestens 99,5% Reingehalt gegenüber bisher 98,5% abzugeben. (Acetylene Journ. 28. 169—71. London, Britische Sauerstoffzeugungsgesellschaft.) SPLITTGERBER.

G. Malcolm Dyson, *Industrielle Chemikalien aus dem Meer*. Vf. bespricht die Verf. zur Gewinnung von NaCl durch Verdampfung, von Br₂ durch Elektrolyse, von J u. Kalisalzen aus Seetang, wie auch das V. von eßbarem Tang, u. die Herst. von Agar-Agar u. des als Würze verwendeten Na-Salzes der *Glutaminsäure* aus Tang in Japan. (Chem. Age 15. 390—93.) BEHRLE.

Hans Hof, *Fortschritte der Kaliindustrie in den Jahren 1923—1925*. (Chem.-Ztg. 50. 797—99.) JUNG.

Benjamin Andrews, Houston, Texas, *Bergmännische Gewinnung von Schwefel*. Bei über Steinsalz gelagertem S bohrt man durch die S führende Schicht bis in die Steinsalzsicht, schickt ein Lösungsm. (W.) mit einer Temp. unterhalb des F. des S.

in das Bohrloch, so daß sich eine Höhlung in dem Steinsalz bildet u. führt sodann eine li. Fl. (h. W.) ein, die den S schmilzt u. nach der Oberfläche überzuführen gestattet. (A. P. 1 602 475 vom 19/9. 1924, ausg. 12/10. 1926.) KAUSCH.

Metallbank und Metallurgische Ges., A.-G., Frankfurt a. M., *Entschwefeln von Pyriten*. Die Hauptmenge des Schwefels wird durch Abrösten der fein gepulverten Erze, der Rest dadurch entfornt, daß ein Luftstrom durch das dem Dwightverf. unterworfenen Erz geblasen wird. In der zweiten Phase des Verf. kann W. u. Brennstoff zugefügt u. bis zum Sintern des entstandenen Eisenoxyds erhitzt werden. Die entstandenen schwefelhaltigen Gase werden zu SO_3 o. dgl. verarbeitet. (E. P. 254 691 vom 7/6. 1926. Auszug veröff. 1/9. 1926. Prior. 4/7. 1925.) KÜHLING.

W. G. Mills und Packards & J. Fison (Thetford), Ltd., Ipswich, *Schwefelsäure*. (E. P. 247 644 vom 17/11. 1924, ausg. 18/3. 1926. — C. 1926. I. 2132.) KAUSCH.

Egide Terlinck, Belgien, *Schwefelchlorür*. Man leitet Cl_2 in eine h. oder sd. Lsg. von S in SCL_2 . (F. P. 611 141 vom 27/5. 1925, ausg. 21/9. 1926.) KAUSCH.

G. Velardi und A. P. I. C. E. Soc. Anon. Prodotti Italiani Chimici Estrattivi, Rom, *Jod und Brom*. W. oder Lsgg., die J, Br oder beide enthalten, werden mit einem Reagenz, das die Elemente in Freiheit zu setzen vermag u. einem Lösungsm. für diese versetzt u. dann die Gemische einem Emulgator zugeführt, worauf sie in Gefäße, die eine Abscheidung des Lösungsm. durch Dekantieren gestatten, geleitet werden. Das Lösungsm. gelangt dann in einen zweiten Emulgierapp., in dem aus dem J u. Br l. Salze gebildet werden, die durch Dekantieren vom Lösungsm. getrennt werden. (E. P. 257 134 vom 18/11. 1925, ausg. 16/9. 1926.) KAUSCH.

Eastman Kodak Co., Rochester, N. Y., übert. von: **Samuel E. Sheppard und Raymond H. Lambert**, Rochester, *Silberhalogenide*. Man führt zwecks Elektrolyse eine Ag-Anode in einen wss., Ag-Halogenide lösenden u. schwere Halogenanionen enthaltenden Elektrolyten (NaCl , NaBr , NaJ). (A. P. 1 602 595 vom 27/2. 1926, ausg. 12/10. 1926.) KAUSCH.

Norsk Hydro-Elektrisk Kvaestofaktieselskab, übert. von: **Birger Fjeld Halvorsen**, Oslo, *Ammoniak*. (A. P. 1 580 038 vom 16/2. 1925, ausg. 6/4. 1926. — C. 1926. I. 465.) KÜHLING.

Ammonia Casale, Soc. an., Lugano, *Ammoniaksynthese*. (Holl. P. 14 679 vom 19/7. 1924, ausg. 15/5. 1926. It. Prior. 29/3. 1924. — C. 1926. I. 465 [E. P. 231 417].) KÜHLING.

Ammonia Casale Soc. an., Lugano, *Ammoniaksynthese*. (Holl. P. 15 031 vom 20/5. 1924, ausg. 16/8. 1926. — C. 1926. I. 3173 [Aust. P. 18527].) KÜHLING.

Max Kaltenbach, Frankreich, *Konzentration von Salpetersäure*. Man denitriert die H_2SO_4 vor ihrem Eintritt in das dritte Element des Konzentrationsapp. dadurch vollständig, daß man eine kleine Menge Dampf in das zweite Element einführt. (F. P. 309 31 vom 11/9. 1925, ausg. 5/10. 1926. Zus. zu F. P. 594 865; C. 1926. I. 1007.) KA.

Deutsche Gasglühlicht-Auer-Ges. m. b. H., Berlin (Erfinder: **Josef Einig**, Grünau), *Herstellung von Lösungen der Stickstoffwasserstoffsäure aus ihren Alkalisalzen*, 1. dad. gek., daß man deren Lsgg. mit Oxalsäure versetzt u. von den dabei entstehenden schwer l. Alkalioxalaten befreit. — 2. dad. gek., daß man mindestens so viel Oxalsäure zusetzt, daß bei der Verwendung von Na-Salzen das Natriumbioxalat, bei der Verwendung von K-Salzen das Bioxalat oder das Tetraoxalat des K entsteht. — 3. gek. durch einen Zusatz von A. (D. R. P. 435 654 Kl. 12i vom 8/9. 1923, ausg. 15/10. 1926.) KAUSCH.

E. Urbain, Paris, *Aktive Kohle*. Man erhitzt pflanzliche Stoffe im Gemisch mit bas. oder sauren Oxyden oder oxydierenden Reagentien auf 1000° oder mehr. (E. P. 257 269 vom 17/8. 1926, Auszug veröff. 20/10. 1926. Prior. 22/8. 1925.) KAUSCH.

N. V. Bomomatschappij Arina, Soerabaia, *Alkalijodide aus Jod enthaltender Adsorptionskohle*. Die Kohle wird zuerst mit der ungefähr theoret. Menge einer Alkali-

sulfidlg. u. Alkalicarbonat behandelt, dann mit W. ausgewaschen u. die erhaltene Alkalijodidlg. eingedampft. (Holl. P. 15 378 vom 16/4. 1925, ausg. 15/10. 1926.) KA.

J. H. Beaumont, London, und **Metal Research Corp.**, New York, *Wasserstoff*. FeO wird durch Generatorgas zu pyrophor. Fe reduziert bei einer Temp. unter 600° in der oberen von zwei übereinander angeordneten Kammern, dieses sodann mit Wasserdampf bei unter 700° behandelt u. der dabei erhaltene H₂ in der unteren Kammer gesammelt. Das von neuem gebildete FeO wird dann wieder reduziert usw. (E. P. 257 434 vom 14/10. 1925, ausg. 23/9. 1926.) KAUSCH.

Pierre E. Haynes, Buffalo, V. St. A., *Gewinnung von Alkalimetallen oder Magnesium*. Geeignete Salze, Salzmischungen oder Doppelsalze, vorzugsweise Chloride werden in einer mit einem glockenförmigen Diaphragma aus Porzellan o. dgl. versehenem geschlossenem Gefäß geschmolzen, u. unter starker Druckerniedrigung mit Kohleanoden u. Eisenkathoden elektrolysiert. Die an der Anode sich abscheidenden Gase, z. B. Cl, werden von der Pumpe abgesaugt, die im Kathodenteil des Behälters abgeschiedenen Metalle verdampfen u. die Dämpfe werden in einer gekühlten Vorlage verdichtet. (A. P. 1 597 231 vom 23/3. 1922, ausg. 24/8. 1926.) KÜHLING.

Chemische Fabrik Kalk G. m. b. H., Köln a. Rh., **Hermann Oehme** und **Ernst Herrmuth**, Köln-Kalk, *Herstellung von Alkalibisulfit oder Alkalimetabisulfit aus Alkalisulfat und Erdalkalibisulfit*, dad. gek., daß man Alkalisulfat nach u. nach in kleinen Mengen in die Erdalkalibisulfidlg. bzw. -suspension einträgt. (D. R. P. 435 528 Kl. 12i vom 5/11. 1925, ausg. 14/10. 1926.) KAUSCH.

G. Polysius Eisengießerei u. Maschinenfabrik, Dessau, *Trocknen und Zerkleinern von Glaubersalz* gemäß D. R. P. 398 048, dad. gek., daß zur weiteren Zerkleinerung des getrockneten Salzes unmittelbar an die Trockentrommel eine Mühle beliebiger u. bekannter Bauart angeschlossen wird. (D. R. P. 435 725 Kl. 12i vom 27/9. 1923, ausg. 16/10. 1926. Zus. zu D. R. P. 398 048; C. 1922. II. 1843.) KAUSCH.

Salzbergwerk Neustaßfurt und **F. Grotogino**, Loderburg b. Staßfurt, *Kochsalz*. (E. P. 235 020 vom 3/7. 1924, ausg. 2/7. 1925. — C. 1926. I. 1874.) KAUSCH.

Walenty Dominik, Polen, *Nitrate und ein trockenes Gemisch von Chlor und Nitrosylchlorid*. Metallchloride (KCl) werden in der Hitze mit überschüssiger HNO₃ (mehr als 440 g auf den Liter) in der Weise behandelt, daß die Differenz zwischen der Konz. dieser HNO₃ u. der Konz. der Cl₂-Ionen, ausgedrückt in Grammäquivalent pro Liter, nicht weniger als 7 ist. (F. P. 611 652 vom 24/2. 1926, ausg. 8/10. 1926. Poln. Prior. 11/3. 1925.) KAUSCH.

Louis Petit-Devaucelle, Frankreich, *Extraktion von Beryllium aus seinen Mineralien*. Die pulverisierten Mineralien werden mit einer NaOH- oder KOH-Lsg. bis zum Erhalt eines Trisilicates des Al, Be u. K behandelt, trennt dieses Trisilicat durch Filtration u. unterwirft die filtrierte Lsg. der Einw. von CO₂, um SiO₂ u. Al₂O₃ auszuscheiden, filtriert u. fällt dann das Be durch Kochen der Lsg. (F. P. 611 095 vom 20/5. 1925, ausg. 20/9. 1926.) KAUSCH.

Odile Léonard, Frankreich, *Berylliumoxyd*. Be-haltige Mineralien, die HF, Fluoride oder Fluoridfluorwasserstoff enthalten, werden mit H₂SO₄, dann mit überschüssigem (NH₄)₂CO₃ behandelt u. hierauf die erhaltenen Lsgg. gekocht. (F. P. 611 457 vom 9/6. 1925, ausg. 29/9. 1926.) KAUSCH.

André Forgeur, Paris, und **Louis Grange**, Vilvorde, Belgien, *Herstellung von reinem Zinkoxyd*. (D. R. P. 435 488 Kl. 40a vom 25/4. 1924, ausg. 14/10. 1926. — C. 1925. II. 1208.) KÜHLING.

Genzo Shimadzu, Japan, *Stetige Herstellung von Bleioxyden*. Kleinstückiges Pb wird durch ein weites Rohr einer Trommel zugeführt, welche mit dem Rohr fest verbunden ist u. sich mit ihm dreht. Das Rohr wird von einem engeren Rohr durchsetzt, welches in die Trommel ragt, seitliche Ansatzrohre trägt, durch welche durch das Rohr zugeleitete oxydierendes Gas (Luft oder O₂) in die Trommel geleitet wird, u. das durch

gegenseitige Reibung der Stücke gepulverte Pb in (vorzugsweise) Pb₂O verwandelt. Das offene Ende des engeren Rohres ragt in ein an der der Eintrittsstelle entgegengesetzten Stelle der Trommel angeordnetes weites Rohr; durch die Saugwvkg. des aus diesem Ende strömenden Teiles des zugeleiteten Gases wird das entstandene Pb₂O in dieses Rohr gefördert, hier gegebenenfalls durch Erhitzen in PbO verwandelt u. in einer anschließenden Kammer durch Filtersäcke vom Gasstrom getrennt. (F. P. 610 592 vom 4/2. 1926, ausg. 8/9. 1926.) KÜHLING.

VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

Felix Singer, *Fortschritte der Keramik und ihre Bedeutung für die chemische Industrie*. Vortrag mit Literaturverzeichnis. (Ztschr. f. angew. Ch. 39. 1273—84. 1310—21. Charlottenburg.) JUNG.

W. W. Winship, *Siliciumglas und Quarzglas*. Abhandlung über die Eigenschaften u. die Anforderungen, die man an Quarzgeräte stellen kann. (Trans. Amer. Electr. Soc. 50. 12 Seiten. Sep. Brooklyn, Thermal Syndicate, Ltd.) GOTTFRIED.

H. C. Bates, *Glaswolle als Isolator für Gefrierzwecke*. Die Isolierfähigkeit verschiedener Stoffe wurde so geprüft, daß schmelzendes Eis mit dem Material umgeben u. die Verflüssigung beobachtet wurde. Schafwolle isolierte am besten, dann kamen der Reihe nach: Glaswolle, Schlackenwolle, Korkpulver, Sil-O-Cel-Pulver, Baumwolle, Asbestpräparat. (Journ. Amer. Ceram. Soc. 9. 690—92. Corning [N. Y.], Corning Glass Works.) SALMANG.

Robert Schwarz und **Herbert Merck**, *Beitrag zur Konstitution des Porzellans*. Vff. versuchen auf analyt. Wege dem Mullitproblem näher zu kommen. Aus 1—6mal gebranntem Porzellan isolieren sie mittels HF den Mullit u. bestimmen den Al₂O₃-Gehalt. Sie finden für Mullit aus einmal gebranntem Porzellan je nach der Brenndauer 53—66,8% Al₂O₃, aus sechsmal gebranntem Porzellan 68% Al₂O₃. (Theoret. für Mullit 71,8%, für Sillimanit 62,9% Al₂O₃.) Der aus denselben Proben isolierte Mullitgehalt schwankt zwischen 3, 7 u. 13% steigend mit der Brennzahl. Eine dem Mullit entsprechend zusammengesetzte Spezialmasse ergab bei 1—6 maligem Brennen 27,6—36,9% Mullit. Daraus ist zu schließen, daß die in der M. vorhandene freie Tonerde bei der Brenntemp. nur sehr langsam mit SiO₂ reagiert, daß also der Mullit nur aus dem Ton bzw. Kaolin stammt. — Bestätigt wurde diese Annahme durch einen Vers. mit einer Schmelze aus einem kieselsäurereichen Feldspatglas u. freier Tonerde; es bildeten sich selbst bei 6-std. Erhitzen auf 1430° nur minimale Mengen Mullit. — Mehrmaliges Brennen beeinflusste weder die chem. Widerstandsfähigkeit, noch die Temperaturwechselbeständigkeit nennenswert. — Die Dünnschliffunterrs. (Abb.) lassen deutlich mit dem Steigen der Brennzahl die fortschreitende Auflösung des SiO₂ u. die sich stark vergrößernde Mullitstruktur erkennen. — Im letzten Teil ihrer Arbeit diskutieren Vff. die Frage nach der Entstehung des Mullits, z. T. auf Grund eigener Verss. Während in reinem Kaolin die Mullitbildung unter geeigneten Bedingungen bei 1050° liegt, treten im Porzellan die ersten Mullitkristalle erst bei wesentlich höherer Temp. auf. Zettlitzer Kaolin zeigte nach 24-std. Erhitzen auf 1050° keine Krystallbildung, auch nicht bei Zusatz von Mineralisatoren; erst nach Erhitzung auf 1250° konnten die ersten Krystalle festgestellt werden.

Was den Feldspat als niedrigst schmelzende Verb. anbetrifft, so wirkt er bei etwa 1200° porenschließend u. auf die anderen Komponenten lösend ein. Nach neueren Arbeiten zerfällt das Orthoklasamol. bei dem Erweichungspunkt in Leucit u. kieselsäurereiche Schmelze u. es ist anzunehmen, daß auch die übrigen Feldspäte entsprechende Umwandlungen erfahren. Feldspat selbst vermag im Scharffeuer 60—70% SiO₂ zu lösen u. die Sättigungsgrenze des K- bzw. Na-Feldspates an Tonsubstanz beträgt etwa 20% für K- u. 15% für Na-Feldspat. Vff. haben nachgewiesen, daß 9% Mullit von Feldspat noch glatt gel. werden, 13% dagegen nicht mehr. In Dün-

schliffen wurde der Einfluß des Quarzes beobachtet u. festgestellt, daß im kieselsäure-reichen Grundglas eine Verringerung der Löslichkeit des Mullits statthat. Erst im 6-mal gebrannten Porzellan ist eine homogene Verschmelzung des SiO₂ mit dem Feldspat vollzogen u. dadurch die Ausscheidung des Mullits vor sich gegangen. Experimentell konnte diese Annahme gestützt werden, denn in einem kieselsäurereichen Grundglas lösten sich 9% Mullit nicht mehr auf.

Die Entstehung des Mullits ist also so zu erklären, daß Tonerde u. Kieselsäure sich teils als solche, teils schon zum Mullitmol. vereinigt im Feldspat auflösen. Ferner wird noch die amorphe SiO₂ u. allmählich der Quarz im Feldspat gel. Das so entstehende, sehr saure Glas besitzt ein verringertes Lösungsvermögen für Mullit, so daß dieser mit steigender Säuerung aus der Schmelze auskrystallisieren muß. Es ergibt sich also, daß der Mullit ein sekundäres Ausscheidungsprod. der Schmelze ist. Seine Löslichkeit wird durch die Säuerung des Feldspates zwar erniedrigt, seine Krystallisation durch den gleichen Vorgang infolge Viscositätserhöhung aber verzögert. Wird die Verzögerung aufgehoben, so erscheint er aus der stark übersätt. Lsg. in großen Krystallen. Hieraus geht hervor, daß der Quarz der Porzellanmasse in Abhängigkeit von seiner Menge u. Korngröße einen entscheidenden Einfluß auf die Ausbildung des Mullits besitzt. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 156. 1—16. Freiburg i. B.) GOTTFRIED.

U. B. Voisin, Herault, *Aluminiumzement*. Die Rohstoffe werden sehr fein gemahlen u. auf unterhalb des Erweichungs- oder Verklinkerungspunktes liegende Temp., z. B. 1000—1100° erhitzt. Zur Herst. weißer Zemente sind eisenfreie Rohstoffe zu verwenden. (E. P. 248282 vom 14/10. 1925. ausg. 7/4. 1926. Zus. zu E. P. 243876.) KÜHLING.

Hector Alfred Barreau, Frankreich, *Wasserfeste Überzugsmasse für Baukonstruktionsteile*, bestehend aus Alaun, Gelatine, Seife u. W. (F. P. 611117 vom 23/5. 1925, ausg. 21/9. 1926.) KAUSCH.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

Edward Hodges Robie, *Aufbereitungsmethoden der Homestake Gold Mine*. Beschreibung der Zerkleinerungs- u. Aufbereitungsanlagen einer der größten Goldminen. (Engin. Mining Journ. 122. 564—68.) ENSZLIN.

A. Wagner und **A. Koch**, *Die Wärmewirtschaft der Formtrockenvorrichtungen in den Gießereien*. (Stahl u. Eisen 46. 1457—70. Duisburg.) BEHRE.

W. Scheffel, *Versuche mit Chroman für Emaillierbrennroste*. (Keram. Rdsch. 34. 648.) SALMANG.

Alexander Roitzheim und **Wilhelm Remy**, Berlin-Oberschönweide, *Verhätten von Erzen in luftabgeschlossenen Räumen*, Muffeln u. dgl. 1. dad. gek., daß zur Vermeidung der den Wandungen der Reduktionsräume schädlichen Schlackenbildung, dem Erz neben fein verteilten Kohlenstoffen feindisperse anorgan. Aufschlammungen, wie von Erdhydraten, zugefügt werden. — 2. dad. gek., daß als Kohlenstoffe fette KW-stoffe verwendet werden. — 3. dad. gek., daß das Erz mit einer wss. Aufschwemmung von bildsamem Ton u. mit Fettkohlengrus vermengt u. naß oder getrocknet in den Reduktionsraum gefüllt wird. — Die Mischungen können brikkettiert, carbonisiert u. erst dann, in anderen Räumen, reduziert werden. (D. R. P. 435 109 Kl. 40a vom 26/6. 1925, ausg. 7/10. 1926.) KÜHLING.

Erich Langguth, Weisweiler, Rhld., *Gewinnung chlorfreier Bende beim Verschmelzen von sulfidischen Blei-Zinkerzen mit Chlorzink-Chlorkali*, dad. gek., daß die Schmelze nach der Umsetzung von PbCl₂ zu metall. Pb durch Zugabe von metall. Zn in möglichst wenig W. gel. u. der Lsg. vor ihrer Filtrierung eine dem vorhandenen Zinkoxychlorid äquivalente Menge HCl zugesetzt wird. — Die durch die Ggw. von Zinkoxychlorid

bedingten Verstopfungen u. sonstigen Übelstände werden vermieden. (D. R. P. 435 704 Kl. 40a vom 16/5. 1925, ausg. 14/10. 1926.) KÜHLING.

Hampus Gustaf Emrik Cornelius, Schweden, *Erzreduktion*. (F. P. 606 466 vom 17/11. 1925, ausg. 14/6. 1926. Schwed. Prior. 19/11. 1924. — C. 1926. I. 3572 [E. P. 243 353].) KÜHLING.

Hampus Gustaf Emrik Cornelius, Stockholm, übert. von: **Henning Gustav Flodin**, Roslags-Näsby, und **Emil Gustaf Torvald Gustafsson**, Stockholm, *Eisen aus Erzen*. (A. P. 1 585 240 vom 7/4. 1925, ausg. 18/5. 1926. — C. 1926. I. 3572 [E. P. 243 353].) KÜHLING.

Copper Separation Ltd., Perth, Australien, übert. von: **Philipp William Nevill**, *Schwammförmiges Eisen*. Zerkleinertes Eisenerz wird mit Kohle gemischt u. innerhalb eines Schachtofens mit über eine größere Fläche verteilter Windzuführung auf Temp., zweckmäßig 900—1000°, erhitzt, bei denen ein Schmelzen der M. höchstens teilweise eintritt. Die reduzierte M. läßt man noch glühend in W. fallen, trennt die Hauptmenge der Kohle durch Abschöpfen u. den Rest nach Mahlen der Mischung auf magnet. oder anderm bekannten Wege ab. (Aust. P. 20 811 vom 1/12. 1924, ausg. 15/12. 1925.) KÜ.

Rustless Iron Corp. of America, Maryland, V. St. A., übert. von: **Ronald Wild**, Holmesfield, England, *Ferrochrom*. (A. PP. 1 586 590, 1 586 591 u. 1 586 592 vom 5/2. 1923, ausg. 1/6. 1926. — C. 1926. I. 2143 [Holl. P. 14 033].) KÜHLING.

Röchling'sche Eisen- und Stahlwerke G. m. b. H. und **Josef Kubasta**, Völklingen a. d. Saar, *Silicierter Werkzeugstahl ohne Härteempfindlichkeit*. Die B. eines die Härteempfindlichkeit bedingenden Metasilicats wird verhindert, indem dem fl. Bade bei schlackenfreier Oberfläche Gelegenheit zur Ausscheidung von Si u. Aufnahme von O₂ gegeben wird. Schon entstandenes Metasilicat wird durch irgend einen bekannten Frischprozeß entfernt, wobei die Silicate zerlegt werden u. in die Schlacke übergehen; der Überschub an FeO ist durch Desoxydation zu entfernen. (Oe. P. 104 009 vom 18/11. 1921, ausg. 25/8. 1926.) KÜHLING.

H. Harris, London, *Raffinieren von Zinn*. As₂O₃ enthaltendes Sn wird mit Ätzalkali (NaOH) oder Na₂CO₃ oder Na-Stannat, das Alkalioxyd enthält, mit oder ohne Zusatz von NaCl u. Alkalicarbonat oder eines Metalloxyds u. einem Oxydationsmittel (NaNO₂) behandelt. (E. P. 257 023 vom 20/5. 1925, ausg. 16/9. 1926.) KAUSCH.

Harshaw, Fuller & Goodwin Co., Cleveland, übert. von: **William J. Harshaw**, Shaker Heights Village, V. St. A., *Trennung von Kobalt und Nickel*. Wss. Lsgg. der Sulfate des Co u. Ni werden mit fertigem oder gegebenenfalls innerhalb der Lsg. selbst, durch anod. Oxydation gebildetem PbO₂, MnO₂, SnO₂, TiO₂, oder SbO₂ erhitzt, wobei unl. Co(OH)₃ neben der äquivalenten Menge des Sulfats des als Superoxyd zugefügten Metalles entsteht, während NiSO₄ unverändert bleibt u. von dem Co(OH)₃ durch Filtern getrennt wird. (A. P. 1 596 253 vom 26/9. 1924, ausg. 17/8. 1926.) KÜHLING.

Western Electric Co., Inc., New York, übert. von: **John H. White**, Cranford, V. St. A., *Legierungen*. (A. P. 1 586 871 vom 29/12. 1923, ausg. 1/6. 1926. — C. 1926. I. 2145 [E. P. 241 756].) KÜHLING.

Aluminium Co. of America, Pittsburgh, übert. von: **Aladar Pacz**, Cleveland, *Aluminiumlegierungen*. Durch Einrühren von 3—15% Si in geschmolzenes Al erhaltene fl. Legierungen werden mit der wenigstens 0,5% freien Alkalimetalles entsprechenden Menge NaOH oder KOH behandelt, zweckmäßig derart, daß man diese Verb. auf die Spitze eines Kohlenstabes aufschmilzt u. mit diesem die geschmolzene Legierung verrührt. An Stelle von NaOH oder KOH können auch ihre Mischungen mit NaCl, NaF, CaCl₂, CaO oder Mischungen von Na₂CO₃ bzw. K₂CO₃ mit CaO treten. Die Behandlung erhöht die Ductilität der Legierungen. (A. P. 1 596 020 vom 15/9. 1922, ausg. 17/8. 1926.) KÜHLING.

Byramji D. Saklatwalla, Crafton, V. St. A., *Wertsteigerung siliciumhaltiger Chromeisenlegierungen*. Zwecks Verringerung des Gehalts an Si werden die Legierungen

mit einer Mischung von CaCO_3 u. CaO , gegebenenfalls unter Zusatz geringer Mengen KNO_3 oder NaNO_3 u. etwas CaF_2 geschmolzen. Das aus dem CaCO_3 abgespaltene CO_2 oxydiert das Si zu SiO_2 , letzteres verbindet sich mit dem CaO ; das Cr bleibt unangegriffen. (A. P. 1 597 000 vom 11/3. 1922, ausg. 24/8. 1926.) KÜHLING.

Westinghouse Lamp Co., Pennsylvania, übert. von: **William Benjamin Gero**, East Orange, V. St. A., *Kaltparbeitung hochschmelzender Metalle*. Die zu bearbeitenden Metalle, Mo, Ta, W, Cr, Zr, U, Th u. dgl. werden mit einem Überzug eines leichter schmelzenden Metalls, wie Cu, Messing oder Pb, versehen, z. B. in der Art, daß das betreffende Metallstück, etwa ein Stab, durch eine Aufschwemmung fein gepulverten CuO in alkoh. Schellackslg. gezogen u. dann das so aufgebraute CuO in der *Atm.* eines reduzierenden Gases reduziert u. geschmolzen wird. Die so vorbereiteten Stücke lassen sich ohne geglüht zu werden, zu feinen Drähten ziehen u. dgl. (A. P. 1 597 189 vom 11/1. 1921, ausg. 24/8. 1926.) KÜHLING.

Whitecross Co. Ltd., übert. von: **Henry David Lloyd** und **Charles Edward Hill**, Warrington, England, *Elektrode für Lötzwecke u. dgl.* Metallstäbe werden in eine Schmelze getaucht, welche durch Erhitzen einer fein gepulverten u. mit Wasserglas versetzten Mischung von Ton, CaO , Eisenerz, Titanerz u. SiO_2 erhalten wird. Die Schmelze bildet einen Überzug auf dem Metallstab. (A. P. 1 599 056 vom 12/11. 1923, ausg. 7/9. 1926. E. Prior. 18/12. 1922.) KÜHLING.

M. Auger, London, *Emaillieren von Messing*. Der Oberfläche der zu emaillierenden Gegenstände wird das Zn entzogen u. die nun zinkfreie Fläche in üblicher Art mit einer Emailschiicht überzogen. Die Entziehung des Zn geschieht durch Beizen mittels HNO_3 oder einer Mischung von HNO_3 u. H_2SO_4 oder durch Erhitzen mit geeigneten Salzen, wie KCl, denen Bindemittel, wie Gummi arabicum, Ton o. dgl. beigefügt werden können. (E. P. 254 452 vom 5/5. 1925, ausg. 29/7. 1926.) KÜHLING.

X. Farben; Färberei; Druckerei.

Paul Sisley, *Die Chemie und die Farbe*. Nach einer Definition der Farbe bespricht Vf. die physikal. Unterss. der Farbe, die Farbenphotographie, die Färberei, die wichtigsten Gesetze der Harmonie der Farben, die chem. Unterss. der Farbe, die Geschichte der Färberei u. die Notwendigkeit eines gut organisierten, chem. Unterrichts. (Chimie et Industrie 16. 147—54.) BRAUNS.

Roger Uzac, *Die Verdickung der Farben durch Blei*. Nach Schilderung der bisherigen Ansichten über das Eindicken von Farben mit Pb bespricht Vf. Bleiresinate (vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 37. 1194; C. 1926. I. 646), Farben aus Mennige mit Kolophonium u. mit Bleiweiß u. Kolophonium. Aus seinen Unterss. schließt er, daß, da bas. Resinate für sich nicht, dagegen aber bei Ggw. einer geringen Acidität erstarren, sie zweifellos durch B. eines kolloidalen Komplexes das Erstarren ausgestrichener Farben hervorrufen können. (Chimie et Industrie 16. 610—11.) BRAUNS.

J. F. Sacher, *Zur Frage der Entstehung von Mennige auf kaltem Wege*. Während bei Behandlung von Pb-Schwamm mit CO_2 -freier Luft Mennigebildung nachzuweisen war, bleibt diese aus, wenn CO_2 zugegen ist. Die von SCHÖNBEIN (Journ. f. prakt. Ch. 74. 323 [1858]) nicht erkannte Rolle des NH_3 bei der Mennigebildung besteht darin, daß das CO_2 der Luft unter B. von Ammoniumcarbonat oder bas. Pb-Carbonat gebunden wird. (Farbe u. Lack 1926. 510.) SÜVERN.

R. H. Comey Brooklyn Company, Brooklyn, New York, V. St. A., übert. von: **Victor Wintsch jr.**, Zürich, Schweiz, *Beständige, Sauerstoff nur langsam abgebende Bleichbäder und Stabilisator für diese*. (Can. P. 257 807 vom 24/6. 1925, ausg. 2/2. 1926. — C. 1926. I. 2250.) SCHOTTLÄNDER.

Badische Anilin & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., übert. von: **Hans Krzikalla**, **Hans Kämmerer**, Mannheim, und **Joseph Nüsslein**, Ludwigshafen a. Rh.,

Erzeugung von echten Färbungen auf Wolle. (A. P. 1 579 121 vom 3/8. 1925, ausg. 30/3. 1926. — C. 1926. II. 650 [F. P. 601430].) FRANZ.

Chemische Fabrik Pott & Co., Dresden, *Überführung von an sich in Wasser unlöslichen und für sich mit Wasser nicht mischbaren Stoffen in eine mit Wasser und wässerigen Lösungen haltbar emulgierbare bezw. kolloidallösliche Form*, dad. gek., daß man in ihnen geringe Prozentsätze mindestens einer in W. l. sulfosauren Verb. der im Kern substituierten arom. KW-stoffe, besonders der Naphthalinreihe, oder deren Salze, wie z. B. propylnaphthalinsulfosaures Natron, auflöst. Die so erzeugten, z. B. Tetralin, Cyclohexanol o. dgl. enthaltenden Emulsionen sind wertvoll zur Unterstützung der Wasch- u. Entfettungsprozesse der animal. u. vegetabil. Rohfasern, Gespinste u. Gewebe. (Schwz. P. 115 701 vom 28/4. 1924, ausg. 1/7. 1926. D. Prior. 9/7. 1923.) OELKER.

Robert Ganßen und Georg Görz, Berlin-Grunewald, *Farbstoff*, bestehend aus in bekannter Weise mit Cl₂ oder oxydierende chlorose Gase entwickelnden fl. Gemischen behandelter Humuskohle. — Gewisse Humuskohlen, welche ohne weiteres nicht für färber. Zwecke verwendbar sind, liefern gemäß der Erfindung behandelt, dem Kasselbraun gleichwertige Erzeugnisse. (D. R. P. 435 804 Kl. 22f vom 15/3. 1924, ausg. 20/10. 1926.) KÜHLING.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, übert. von: **Fritz Straub**, Basel, und **Hermann Schneider**, Riehen b. Basel, *Zinkverbindungen von Azofarbstoffen.* (A. P. 1 572 573 vom 1/10. 1925, ausg. 9/2. 1926. — C. 1926. I. 1888 [E. P. 241572].) FRANZ.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln a. Rh., übert. von: **Josef Haller**, *Azofarbstoffe.* (A. P. 1 576 822 vom 7/11. 1925, ausg. 9/3. 1926. — C. 1926. II. 653 [F. P. 605087].) FRANZ.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, übert. von: **Fritz Straub**, Basel, *Herstellung von Chromverbindungen von Azofarbstoffen.* (A. P. 1 598 169 vom 3/8. 1925, ausg. 31/8. 1926. — C. 1926. II. 652 [E. P. 246394].) FR.

Felice Bensa, Genua, Italien, übert. von: **Alois Zinke**, Graz, Steiermark, *Perylenfarbstoffe.* (Can. P. 256 415 vom 9/4. 1925, ausg. 15/12. 1925. — C. 1926. I. 245 [E. P. 232 265].) SCHOTTLÄNDER.

Felice Bensa, Genua, Italien, übert. von: **Alois Zinke** und **Alfred Pongratz**, Graz, Steiermark, *Perylenfarbstoffe.* (Can. P. 256 416 vom 9/4. 1925., ausg. 15/12. 1925. — C. 1926. I. 3576.) SCHOTTLÄNDER.

Felice Bensa, Genua, Italien, übert. von: **Alois Zinke**, Graz, Österreich, *Herstellung von Perylenchinonen.* (A. P. 1 590 661 vom 7/4. 1925, ausg. 29/6. 1926. Oe. Prior. 10/4. 1924. — C. 1926. I. 245 [E. P. 232264].) FRANZ.

Felice Bensa, Genua, Italien, übert. von: **Hermann Schöpfer**, Graz, Österreich, *Küpenfarbstoffe der Perylenreihe.* (A. P. 1 574 116 vom 9/4. 1925, ausg. 23/2. 1926. — C. 1926. I. 245.) FRANZ.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., übert. von: **Richard Just**, Ludwigshafen a. Rh., **Karl Wilke**, Höchst a. M., und **Paul Nawiasky**, Ludwigshafen a. Rh., *Schwarze Küpenfarbstoffe.* (A. P. 1 581 638 vom 26/1. 1925, ausg. 20/4. 1926. — C. 1926. I. 1052.) FRANZ.

Wilhelm Eckert und **Heinrich Grune**, Höchst a. M., Deutschland, *Küpenfarbstoffe.* (A. P. 1 588 451 vom 17/7. 1925, ausg. 15/6. 1926. D. Prior. 21/7. 1924. — C. 1926. I. 1053 [E. P. 237294].) FRANZ.

Grasselli Dyestuff Corp., New York, übert. von: **Fritz Ballanf**, **Friedrich Muth** und **Albert Schmelzer**, Elberfeld, Deutschland, *Schwefelhaltige Küpenfarbstoffe.* (A. P. 1 590 718 vom 16/1. 1925, ausg. 29/6. 1926. D. Prior. 24/1. 1924. — C. 1926. I. 247 [F. P. 591511].) FRANZ.

Jean Berté, Inc., New York, übert. von: **Bert C. Chambers**, Dobbs Ferry, **John P. Knierim**, Brooklyn, und **George S. Messing**, East Orange, V. St. A., *Druckfarben*. Deckfarbstoffe werden mit wasserhaltigem oder wasserfreiem Glycerin, Reisbrei u. gegebenenfalls Sirup vermischt. (A. P. 1 595 756 vom 30/12. 1925, ausg. 10/8. 1926.)

KÜHLING.

Johann Raß, Norderney, *Verdünnungsmittel für pastöse Ölfarben aller Art*, bestehend aus Harzprodd. u. gebleichtem Leinöl, dad. gek., daß dieses Gemisch einen im Verhältnis stehenden Zusatz von Lebertran oder Lebertranemulsion enthält. Z. B. werden 60 Teile Damarlack, 30 Teile Terpentin, 5 Teile gebleichtes Leinöl u. 5 Teile reine Lebertranemulsion zusammengemischt u. gut vermengt. Diese Mischung wird zur Auflösung oder zur Verdünnung der Farbe bezw. zum Überstreichen der Bilder verwendet, also genau in derselben Weise zur Anwendung gebracht, wie dies bisher bei den bekannten derartigen Mitteln der Fall war. (D. R. P. 435 366 Kl. 22g vom 23/6. 1925, ausg. 9/10. 1926.)

SCHALL.

XI. Harze; Lacke; Firnis.

Hans Wolff und Toeldte, *Zur Fluoreszenzanalyse der Öllacke*. In Fortsetzung ihrer Unterss. über die Verwendbarkeit der Hanauschen Analysenlampe untersuchen Vf. Lacke u. Anstriche, die jedoch keine charakterist. Unterschiede zeigen. Dagegen sind Sikkative u. die Art der Trocknung von wesentlichem Einfluß auf die Fluoreszenzerscheinung. (Farben-Ztg. 32. 80—81.)

BRAUNS.

Peter Schlumbohm, *Wiedergewinnung des gesamten Lösungsmittels beim Celluloselack-Spritzverfahren*. Vf. macht einen Vorschlag für ein Vakuumspritzverf., bei dem das gesamte Lösungsm. wiedergewonnen werden kann. (Farben-Ztg. 32. 82.)

BRAUNS.

Friedrich Reinitzer, *Die Coniferylreaktion einiger Harze*. Das Verh. des Coniferylalkohols, mit Phloroglucin u. Salzsäure eine kirschrote Färbung zu bilden, wurde vom Vf. an einer Reihe von Harzen untersucht. Die Rk. läßt sich nicht nur in äth. Lsg., sondern auch mit dem festen Harz ausführen. Folgende Ergebnisse werden besonders hervorgehoben: „Eine kräftige Coniferylrk. geben Siam- u. Sumatrabenzoe, Tolubalsam, Perubalsam, Storax, Stinkasant u. Galbanum, die Überwallungsharze der Fichte, Schwarzkiefer, Lärche u. Zirbe, gelbes u. rotes Akaroidharz, Dammar, Manila-Elemi, Copaivabalsam u. Olivenharz. Bedeutend schwächer tritt die Rk. bei Weihrauch, Myrrhe u. Mastix ein. Aus der Rk. muß geschlossen werden, daß der Harzalkohol folgender Harze Coniferylalkohol oder ein diesen sehr nahestehender Körper ist: Sumatrabenzoe, Perubalsam, Tolubalsam, Storax, Asant, Galbanum, Überwallungsharze der Fichte, Schwarzföhre, Lärche u. Zirbe, gelbes u. rotes Akaroidharz. Die Rk. des Manila-Elemis u. des Elemiöls rührt nur von Elemicin, die der Myrrhe von Eugenol her. Im Dammarharz gibt nur der alkoholl. Teil die Rk. Die Ursache der Coniferylrk. des Weihrauchs, des Mastix- u. Olivenharzes kann gegenwärtig noch nicht angegeben werden. Ferulasäure gibt, entgegen den bisherigen Angaben, die Coniferylrk. nicht. Ebenso verhält sich Paracumarsäure. Die Angabe, daß bei der Kaffeesäure die Coniferylrk. eintritt, ist zweifelhaft.“ (Ztschr. f. anal. Ch. 69. 114—121. Graz, Techn. Hochsch.)

WINKELMANN.

XII. Kautschuk; Guttapercha; Balata.

Heinrich Feuchter, *Eine Thermodynamik der Elastik und die Schalentheorie des Kautschuks*. Vf. untersucht die Quellungs- u. Dehnungsverhältnisse von Kautschuk, der in verschiedenem Dehnungszustand zur Anordnung gelangt. Mit steigender Innen- u. Außenbelastung resp. Dehnung nimmt die Quellbarkeit u. Löslichkeit des Kautschuks ab. Im Anschluß daran entwickelt Vf. eine Theorie der elast. Eigenschaften des Kautschuks in seinen verschiedenen Zuständen. (Kautschuk 1926. 171—79. 197—204. Barmen-Lichtenplatz.)

EYERS.

F. Thomas, *Die Vulkanisation bei tiefer Temperatur*. Vf. behandelt die Wirksamkeit einiger Ultrabeschleuniger in bezug auf die Herabsetzung der Vulkanisationszeit u. Temp. (Caoutchouc et Guttapercha 23. 13 261—63.) EVERS.

J. F. Padula, *Vergleich verschiedener Rohgummi*. Überblick über die verschiedenen Arten, Gummisynthese, Prüfungsmethoden, Einfluß ultravioletter Strahlen, Angabe einer einfachen Methode zur Best. der Viscosität. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. 15. 756—62.) ROJAHN.

Werner Esch, *Eine einfache Methode zur Gritbestimmung in Gasruß*. Beschreibung einer Methode der Gritbestimmung durch Absieben des Gasrußes durch ein bestimmtes Sieb mit Hilfe eines Wasserstromes. (Gummi-Ztg. 41. 82. Hamburg-Uhlenhorst.) EVERS

Robley H. Morrison, Akron, Ohio, V. St. A., *Überziehen von Faserstoffen mit Kautschuk*. Man vermischt Zellstofffaser mit einer Kautschuk nicht lösenden Fl., wie A., gibt hierzu eine Lsg. von Kautschuk, der erforderlichenfalls Schwefel u. ein Vulkanisationsbeschleuniger zugesetzt sein kann, u. trennt hierauf die Faser von der Fl.; die so erhaltene mit Kautschuk überzogene Faser kann zur Herst. von Fußbodenbelag, Wandbekleidung, Kunstleder usw. verwendet werden. (A. P. 1595 049 vom 31/7. 1922, ausg. 3/8. 1926.) FRANZ.

L. Le W. Hamon, London, *Kautschukmassen*. Als Füllmittel für Kautschukmischungen verwendet man 25—35 Teile fein gemahlene verkohlten Torf. (E. P. 247 712 vom 5/1. 1925, ausg. 18/3. 1926.) FRANZ.

Kodak Ltd., London, übert. von: **S. E. Sheppard** und **C. L. Beal**, Rochester, V. St. A., *Elektrolytische Herstellung von Kautschukbelägen*. (E. P. 251 271 vom 20/4. 1926. Auszug veröff. 7/7. 1926. Prior. 22/4. 1925. — C. 1926. II. 1344 [A. P. 1 589 325/6].) KÜHLING.

Kodak Ltd., London, übert. von: **C. L. Beal** und **L. W. Eberlin**, Rochester, V. St. A., *Kautschukbeläge*. (E. P. 251 979 vom 29/4. 1926, Auszug veröff. 14/7. 1926. Prior. 7/5. 1925. — C. 1926. II. 1343 [A. P. 1 589 324].) KÜHLING.

F. Levy, Westminster, *Herstellung von Emulsionen und plastischen Massen aus Bitumen*. Man vermischt eine wss. Emulsion von Bitumen mit einer Lsg. oder einer wss. Suspension von Kautschuk; man vermischt eine Emulsion von mexikan. Asphalt mit Kautschukmilchsaft; der Kautschukmilchsaft kann unter Zusatz von Diphenylguanidin als Vulkanisationsbeschleuniger vulkanisiert sein, die so erhaltenen Mischungen können beim Wegebau, zum Imprägnieren, Wasserdichtmachen usw. verwendet werden; nach dem Zerstören der Emulsion durch Zusatz eines Elektrolyten erhält man ein zur Herst. von plastischen Massen brauchbares Prod. (E. P. 254 004 vom 25/3. 1925, ausg. 22/7. 1926.) FRANZ.

Maurice Morel, Frankreich, *Anstrichmittel für Pneumatiks*. Man mischt z. B. 3 Teile Kautschuk, 1 Teil Balata, 1 Teil Guttapercha u. 4 Teile Harz. Diese Mischung löst man in einer Fl. aus 20 Vol. Petroleum, 20 Vol. Trichloräthylen u. 40 Vol. Bzn., schließlich fügt man noch Metallstaub zu (z. B. Bronze-, Sn-, Cu-Pulver), um dem Reifen ein metall. Aussehen zu verleihen. (F. P. 609 292 vom 16/4. 1925, ausg. 11/8. 1926.) THIEL.

Dewey and Almy Chemical Co., North Cambridge, *Dichtungsmittel*. Im wesentlichen besteht die M. aus Latex mit Zusätzen von Bentonit-, Karayagummi u. Farbstoffen. (Schwz. P. 115 941 vom 5/6. 1925, ausg. 16/7. 1926. A. Prior. 10/6. 1924.) THIEL.

XIII. Ätherische Öle; Riechstoffe.

Alfred Wagner, *Ein Beitrag zur Geschichte der Destillation der ätherischen Öle*. Es wird ein Auszug aus einem Buche von FEBURE-CARDOLUCIO über einen App. zur Dest. von Kräutern gegeben. (Riechstoffindustrie 1926. 162—65.) HESSE.

Fritz Elze, *Farnesol im ätherischen Jasminblütenöl*. Vf. weist *Farnesol* in der Fraktion von Kp.₃ 145—155° des äther. Jasminblütenöls durch Oxydation zum entsprechenden Aldehyd (Semicarbazon, F. 134°) nach. (Chem.-Ztg. 50. 782. Merseburg.)
RAECKE.

B. Rutowski und I. Winogradowa, *Zur Kenntnis der russischen ätherischen Öle*. Es werden einige Serien von Unterss. der Öle aus *Laurus Camphora L.*, *Abies Sibirica L.* u. *Eucalyptus Globulus L.* mitgeteilt. (Riechstoffindustrie 1926. 157—59. 173—75. 187—89. Moskau, Staatl. Chem.-Pharmaz. Forschungsinst.) HESSE.

A. R. Penfold, *Bemerkung über das synthetische Menthol Australiens*. (Vgl. Journ. Roy. Soc. N. S. Wales 54. 40. 1920. 57. 215. 1923.) Vf. schildert das V. des *Piperitons* in den *Eucalyptus*arten Australiens, seine Gewinnung u. die Synthese des *Menthols* daraus, das aus 2 Isomeren besteht, einem inaktiven von F. 34° u. einem linksdrehenden fl. Manchmal wurde noch ein *Menthol* mit folgenden Eigenschaften erhalten, Kp.₁₀ 98—99°, D.₁₅¹⁵ 0,9098, $\alpha = 2,5^\circ$, $n_{20} = 1,4642$. F. des *Phenylurethans* 103—104°. Zum Schluß bespricht Vf. noch die baktericiden Eigenschaften der *Menthole*. (Chimie et Industrie 16. 555—56.) BRAUNS.

I. R. Spinner, *Menthol*. Es werden Eigenschaften u. Verff. zur Herst. von *Menthol* zusammengestellt. (Riechstoffindustrie 1926. 160—62. Berlin, Univ.) HS.

M. Bienaimé, *Die Chemie der Riechstoffe*. Allgemeiner Überblick über die physiolog., physikal., botan. u. chem. Betrachtungen der Riechstoffe, ihr V. u. ihre Gewinnung aus den Pflanzen u. die Darst. der synthet. Riechstoffe. (Chimie et Industrie 16. 160—65.) BRAUNS.

W. Geoffrey Dalton, *Einige Beispiele moderner Verfälschung*. Es werden Verfälschungen beschrieben von Sandelholzöl u. Lavendelöl. (Perfumery Essent. Oil Record 17. 432—33. London W. 4, Chiswick Chemical Works.) HESSE.

Eugène Foray, Frankreich, *Extraktion aller ätherischen Öle aus Pflanzen usw. ohne Destillation*. Man behandelt die Ausgangsstoffe mit Dämpfen von Äthern, insbesondere Ä. oder anderer Lösungsm. u. fügt den Extrakten dann einen festen Körper (Salz, Zucker, Sago, Mehl usw.) zu. (F. P. 30 574 vom 16/5. 1925, ausg. 19/7. 1926. Zus. zu F. P. 587 686; C. 1925. II. 590.) KAUSCH.

Eugène Foray, Frankreich, *Zerlegung von Glucosiden*. Zur vollständigen Gewinnung von *Riechstoffen* usw. aus Pflanzen wie *Iris* oder *Jasmin* werden vor der üblichen Behandlung mit Extraktionsmitteln die vorhandenen *Glucoside* durch Einw. von W. hydrolysiert. Die Hydrolyse kann durch Elektrolyse oder durch niedrig gespannte Ströme von hoher Frequenz begünstigt werden. (F. P. 609 548 vom 12/12. 1924, ausg. 16/8. 1926.) MAI.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Deutschland, *Gewinnung von Riechstoffen aus Blumen o. dgl.* Man leitet über die Blumen o. dgl. w. Luft oder andere indifferente Gase u. läßt die von diesen mitgenommenen Riechstoffe von aktiven Absorptionsmitteln (aktive Kohle, Silicagel) absorbieren. Aus letzteren werden dann die Riechstoffe durch Dest. oder Extraktion isoliert. (F. P. 610 734 vom 8/2. 1926, ausg. 11/9. 1926. D. Prior. 25/3. 1925.) OELKER.

J. R. Watkins Co., übert. von: **Edgar G. Thomssen**, Winona, Minnesota, V. St. A., *Lösungsmittel für ätherische Öle u. dgl.* Als Lösungsm. für äth. Öle, Riech- u. Geschmacksstoffe, insbesondere solche, welche bei der Herst. von Nahrungs- u. Genußmitteln verwendet werden, benutzt man Ester organ. Oxy Säuren, z. B. *Äthylactat*, evtl. im Gemisch mit A. (A. P. 1 602 183 vom 24/7. 1925, ausg. 5/10. 1926.) OEL.

XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

A. Guiselin, *Die Verseifung von Fetten unter Druck*. Vf. zeigt an Kurven den Verlauf der Verseifung von Fetten unter Druck, woraus hervorgeht, daß bei öfterem

Erneuern des glycerinhaltigen W. durch frisches W. die Verseifung in kürzerer Zeit zu Ende geht. (Chimie et Industrie 16. 573—74.) BRAUNS.

J. Bruel, *Behandlung der Nebenprodukte in der Abdeckerei*. Das bei der Behandlung der Kadaver mit W.-Dampf erhaltene Kondenswasser, das sich nur kurze Zeit hält, enthält noch etwa 27% Fett, 25% Gelatine u. ähnliche Prodd. u. 6% Extraktstoffe aus dem Fleisch. Mit Fullererde bei 60—80° läßt sich das Fett daraus abscheiden u. nach dem Filtrieren u. Trocknen des Rückstandes mit passenden Lösungsmm. extrahieren, während die Leimstoffe in Lsg. bleiben u. durch Eindampfen gewonnen werden. Das Verf. läßt sich auch auf andere Fettemulsionen übertragen. (Chimie et Industrie 16. 557—58.) BRAUNS.

Hans Wolff und Teeldte, *Leinöl im Ultraviolettlicht der Analysenquarzlampe*. Die Fluoreszenzerscheinungen bei Leinöl, das in Tropfen auf einer Tüpfelplatte untersucht wird, von erhitztem Leinöl u. Firnissen mit verschiedenem Siccativgehalt werden beschrieben. Es ist möglich, durch die Analysenquarzlampe Leinöl in einem Gemisch sicher zu erkennen u. auch rohes Leinöl in einem Gemisch nachzuweisen. (Farbe u. Lack 1926. 509.) SÜVERN.

Kek Ltd., London, übert. von: **Jacob William Spensley und John William Battersby**, Manchester, Engl., *Extraktion von Fetten und Ölen aus animalischen Geweben*. (Can. P. 258 826 vom 6/7. 1925, ausg. 9/3. 1926. — C. 1926. II. 1705. [E. P. 241 804.].) OELKER.

Frank Webb Stockton, Pittsburg, Penns., *Herstellung von Nußbutter, insbesondere Erdnußbutter*, durch Mahlen der Nüsse, dad. gek., daß den Nüssen vor dem Mahlen ein bei gewöhnlicher Temp. festes Fett, event. gleichzeitig mit Kochsalz, in einer Menge zugesetzt wird, die geringer ist als diejenige der übrigen Bestandteile der Butter, zum Zwecke, eine Trennung des Nußöles von den übrigen Bestandteilen der Butter zu verhindern. — Das konsistente Fett, das aus gehärtetem vegetabil. Fett, z. B. gehärtetem Erdnußöl, bestehen kann, kann vor dem Mahlen auf der Oberfläche der Nüsse ausgebreitet werden. (D. R. P. 394 516 Kl. 53h vom 15/5. 1921, ausg. 29/4. 1924. A. Prior. 17/3. 1921.) RÖHMER.

Knud Herholdt Hansen, Aabyhoy b. Aarhus, Dänem., *Herstellung hoch oxydierter, als Emulsionsmittel, z. B. in der Margarinefabrikation, verwendbarer Öle*, dad. gek., daß durch eine Mischung eines Öls mit hoher Jodzahl mit einem Öl mit niedriger Jodzahl (unter 10) Luft oder O geleitet oder der Mischung O unter gleichzeitiger Erwärmung auf etwa 190° zugeführt wird, wobei ein Ansteigen der Temp. über 200° vermieden wird, u. daß die Behandlung fortgesetzt wird, bis derjenige Teil der Mischung, der eine hohe Jodzahl hat, genügend hoch oxydiert ist. — Dem erhaltenen, gegebenenfalls gereinigten Prod. kann zur Vermeidung des Anhaftens an den Wandungen der App., besonders von Holzapp., eine geringe Menge von Ca(OH)₂ zugesetzt werden. (D. R. P. 396 426 Kl. 53h vom 13/3. 1923, ausg. 4/6. 1924.) RÖHMER.

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

H. Sunder, *Über eine neue Methode zur Reinigung des Natriumhydroxyds, das aus der Lauge der Mercerisation der Baumwolle im Stück wiedergewonnen wird*. Vf. bespricht die Wichtigkeit der Wiedergewinnung der NaOH u. die bisherigen Verf. der Reinigung. Das neue Verf. besteht darin, daß die in der Lauge kolloid gel. organ. Stoffe mit Kalk u. einer Harzseife sd. ausgefällt werden u. nach dem Absitzen die klare Lsg. abgehoben wird. (Chimie et Industrie 16. 520—25.) BRAUNS.

L. Meunier und G. Rey, *Über die Einwirkung ultravioletter Strahlen auf Wolle*. Unter der Wrkg. ultravioletter Strahlen nimmt die Labilität des in der Wolle ent-

haltenen S beträchtlich zu, u. zwar wird letzterer hauptsächlich in SO₂ übergeführt, welches sich weiter zu H₂SO₄ oxydieren kann. Man kann diese Wrkg. durch Methylrot sichtbar machen, wenn man neutrale Wolle nur teilweise belichtet. Der belichtete Teil zeigt dann einen erhöhten p_H-Wert. — Belichtete neutrale Wolle gleicht einer mit S gebleichten Wolle. Beide zeigen die Nitroprussidrk. von ARNOLD. — Unbelichtete neutrale Wolle färbt sich in wss. Chinonlsg. langsam violett, belichtete dagegen schnell gelb. Diese Rk. ist sehr empfindlich. Die Fixierung von Chinon u. nachfolgende B. von Hydrochinon vollzieht sich bei belichteter Wolle viel schneller als bei unbelichteter. Mit S gebleichte Wolle verhält sich auch gegen Chinon wie belichtete. — Während neutrale Wolle in einer Alloxanlsg. Rotfärbung, in einer Ninhydrinlsg. Blaufärbung hervorruft, besonders schnell beim Erwärmen, sind diese Rk. bei belichteter oder mit S gebleichter Wolle negativ, offenbar weil die SO₂ der Oxydation des Proteinmol. entgegenwirkt. — Gibt man zu belichteter Wolle in 0,5-n. Soda zwei Tropfen gesätt. m-Nitranilinlsg., erhitzt einige Min. im Wasserbad, säuert die abgegossene Fl. mit Essigsäure an u. fügt zwei Tropfen n. NaNO₂ zu, so entsteht Braunfärbung. Es hat sich Bismarckbraun infolge Red. des m-Nitranilins durch SO₂ gebildet. Mit unbelichteter Wolle ist die Rk. viel weniger intensiv. — Die violette Fluoreszenz, welche unbelichtete Wolle in WOODSchem Licht zeigt, verschwindet allmählich unter der Wrkg. ultravioletter Strahlen. — Im Gegensatz zu VON BERGEN (MELLIANDS Textilber. 6. 745; C. 1926. I. 1070) konnten Vf. keine Beziehung zwischen Farbstoffkonst. u. Färbung belichteter Wolle feststellen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 183. 596—98.)

LINDENBAUM.

Sch., *Eignung von Füllstoffen für die Papierfabrikation*. Der Füllstoff muß für eine bestimmte Papierqualität ein bestimmtes Verhältnis zwischen den verschiedenen Korngrößen aufweisen. Ein zu hoher Anteil größerer Teilchen gibt dem Papier zu geringes Deckvermögen, während das Überwiegen kolloidaler Teilchen die Ausbeute auf der Maschine herabsetzt. Mittlere Korngrößen u. kolloidale Teilchen im n. Verhältnis in einem Füllstoff gemischt dürften für die meisten Papiersorten das Richtige sein. (Wohbl. f. Papierfabr. 57. 1184—86.)

SÜVERN.

Yoshisuke Ueda und Goichi Yamada, *Untersuchung über Holzchemie*. 2. Mitt. *Über die Karafutofichte „Todomatsu“*. Das Holz der Fichte wird als Schliß u. zur Herst. von Sulfitzellstoff verwendet. Die Wrkg. der Anwesenheit von Mannan auf die Eigenschaften des Stoffs u. die Aufarbeitung der Ablauge durch Vergären wird besprochen. (Journ. Cellulose Inst., Tokyo 2. 25—26.)

SÜVERN.

R. Michel-Jaffard, *Die Ersatzmittel der Lumpen in der Zellstoffindustrie*. Nach einigen statistischen Angaben schildert Vf. die chem., mechan.-physikal. u. physikochem. Eigenschaften der Cellulose, die Verdrängung der Baumwolle durch die techn. Cellulose, u. die Verwendung der Spezialzellstoffe. (Chimie et Industrie 16. 621 bis 626.)

BRAUNS.

Fritz Hoyer, *Vom Dämpfen und Kochen des Holzes für Braunschliß*. Allgemeine Richtlinien über die Art des Dämpfens u. die Beschaffenheit der Kocher. (Papierfabr. 24. 658—59.)

BRAUNS.

James Taylor, *Über die Technik der Herstellung dünner Celluloidfilme*. Vf. stellt Celluloidhäutchen her in der Weise, daß er einmal Pyroxolinlsg. (1 g in 20 ccm Amylacetat) auf eine staubfreie Wasseroberfläche, ein anderes Mal auf eine warme Quecksilberoberfläche verdunsten läßt u. erhält so Filme von etwa 500 Å Stärke. Eine Prüfung aus Vakuumdichtheit in einem eigens dazu konstruierten App. (vgl. Original) zeigt, daß nur die auf Hg erzeugten Filme vakuumdicht sind. Durch Färben der Celluloidlsg. werden gefärbte Filme erhalten. Weiter bespricht Vf. die Darst. von Metallspiegeln auf der Oberfläche der Celluloidfilme durch Metallverdunstung. Eine Unters. der Filme mit Röntgenstrahlen ergab kein Resultat. (Journ. Scient. Instruments 3. 400—404.)

BRAUNS.

G. Kita und **R. Tomihisa**, *Untersuchungen über Viscose*. V. Mitt. Bei der Reifung der Viscose geht B. des Xanthogenats durch Einw. von CS₂ auf Alkalicellulose u. B. von Na₂CO₃ u. Na₂CS₃ durch Einw. von CS₂ auf freies Alkali nebeneinander. Wahrscheinlich verläuft die erste Rk. schneller als die zweite, da die Rk.-Prodd. der zweiten stabiler sind als die der ersten u. mit dem Fortschreiten der zweiten Rk. der Gehalt an freiem CS₂ u. NaOH sich verringert, so daß einmal gebildetes Xanthogenat sich wieder spaltet u. CS₂ u. NaOH abgibt. Die Rkk. schreiten weiter fort, um den Gleichgewichtszustand zwischen Xanthogenat, Na₂CO₃, Na₂CS₃, NaOH, CS₂ usw. zu erreichen, bis schließlich alles freie Alkali verbraucht u. durch Anhäufung des gebildeten Salzes die Viscose geronnen ist. Ansteigen der Temp. fördert die B. des Carbonats u. Thiocarbonats. Darin soll der Grund liegen, daß bei höherer Temp. einmal gebildetes Xanthogenat schneller abgespalten wird. Während man bisher mit CROSS u. BEVAN annahm, daß die Gerinnung nur dann stattfindet, wenn Xanthogenat soweit abgespalten ist, daß der Gehalt an CS₂ bezw. NaOH gegen 1 Mol. C₆H₁₀O₅ $\frac{1}{3}$ beträgt, ist nach Verss. der Vff. diese Tatsache zufällig, es gibt einen Fall, wo Viscose selbst mit $\frac{1}{2}$ Mol. NaOH geronnen ist. Es ist auch festgestellt, daß in allen Fällen bei spontaner Gerinnung alles freie Alkali verschwindet. (Journ. Cellulose Inst., Tokyo 2. 26—28.) SÜVERN.

G. Kita, **K. Azami** und **R. Tomihisa**, *Untersuchungen über Viscose*. VI. Mitt. (V. vgl. vorst. Ref.) Der Einfluß der Konz. der Alkalilauge u. der CS₂-Menge auf die Zus. des Xanthogenats sowie der Einfluß der Rk.-Prodd. des NaOH auf CS₂ wurde untersucht. (Journ. Cellulose Inst., Tokyo 2. 28—30.) SÜVERN.

Y. Kami, *Untersuchung über Veränderungen in Festigkeit und Dehnbarkeit künstlicher Seide durch Feuchtigkeit*. Für gewöhnlich zeigt Kunstseide beim Benetzen mit W. eine Erhöhung der Dehnbarkeit. Je nach der Beschaffenheit des Fadens beträgt diese Zunahme 10—65% gegenüber der in trockenem Zustande, durchschnittlich 40%. Einige Sorten zeigen in feuchtem Zustande geringere Dehnbarkeit als trocken. Kunstseide verliert stark an Festigkeit beim Benetzen, die Abnahme gegenüber der ursprünglichen Festigkeit beträgt 50—70%. Die Größe der Festigkeits- u. Dehnbarkeitsabnahme ist konstant, sie ist unabhängig von der Dauer der Benetzung. Nach dem Trocknen bekommt die Kunstseide ihre ursprüngliche Festigkeit u. Dehnbarkeit wieder, gleichgültig, ob das Befeuchten lange oder kurz währte. Der Querschnitt der trocknen Fadens ist elliptisch oder rechteckig, nach dem Befeuchten wird er rund u. ist 2—2,5-mal größer als der des trocknen Fadens. (Journ. Cellulose Inst., Tokyo 2. 25.) SÜVERN.

Hellm. Schwalbe, *Neue Ergebnisse bei der Festigkeitsbestimmung von Halbstoffen*. (Wchbl. f. Papierfabr. 57. 1151—54. 1181—84. — C. 1926. II. 1601.) SÜVERN.

Paul Köppel, Karlsruhe, und **Erwin Wuensch**, Mannheim, *Rösten, Aufschließen und Kotonisieren vegetabilischer Rohstoffe zwecks Gewinnung von Langfasern und kotonisierten Fasern oder von Papierstoff* nach D. R. P. 423397 dad. gek., daß an Stelle von W. andere Fll. verwendet werden, die auf die Inkrustensubstanz quellend wirken. (D. R. P. 435 688 Kl. 29b vom 16/3. 1922, ausg. 14/10. 1926. Zus. zu D. R. P. 423397; C. 1923. II. 1706.) KAUSCH.

Victor Roche, London, *Nährboden für zum Rösten von Textilpflanzen geeignete Kulturen von Bakterien*. (D. R. P. 435 616 Kl. 29b vom 2/12. 1924, ausg. 14/10. 1926. F. Prior. 28/8. 1924. — C. 1926. I. 794.) KAUSCH.

Gian Giacomo Guarnieri, Italien, *Pflanzenfasern, insbesondere Jute gegen das Waschen widerstandsfähig zu machen*. Man bringt die Fasern in ein Fermente, die die Fasern verbindenden Stoffe stark angreifen, enthaltendes Bad, sodann in ein Alkalihypochloritbad, dann ein saures Bad u. wäscht sie schließlich gründlich aus. (F. P. 611 289 vom 16/2. 1926, ausg. 24/9. 1926.) KAUSCH.

N. V. Algemeene Chemische Producten Handel, Haag, Holland, *Entfetten von Wolle und anderem Fasergut*, insbesondere von Schweißwolle, durch Behandeln mit organ. Lösungsm. u. mit anschließendem Befreien von dem anhaftenden Lösungsm., dad. gek., daß das Gut unter kontinuierlicher Fortbewegung in einer geschlossenen Apparatur, mit oder ohne mechan. Unterstützung des Lösevorgangs, entfettet u. darauf vom Lösungsm. befreit wird, das von einem durch Einhaltung eines ständigen Unterdrucks in der gesamten Apparatur erzeugten u. an der Ein- u. Ausführungsöffnung des Gutes eintretenden Luft- oder Gasstrom mitgenommen u. aus diesem — zweckmäßig nach erfolgter Kühlung, unter Umständen auf Temp. unterhalb des Gefrierpunktes des W. — durch eines der bekannten Adsorptionsverff. zurückgewonnen wird. (**D. R. P. 435 753** Kl. 29b vom 30/3. 1924, ausg. 19/10. 1926. Holl. Prior. 26/1. 1924.) KAUSCH.

N. V. Algemeene Chemische Produktenhandel, Haag, und **W. A. Meyer**, Hersfeld, *Entfetten von Wolle und Wiedergewinnung der flüchtigen Lösungsmittel*. Die Wolle wird unter ständiger Bewegung mit einem organ. Lösungsm. behandelt, letzteres sofern es noch an der Wolle haftet, durch einen h. Luft- oder Gasstrom abgetrieben u. das Gasgemisch durch Absorption durch Kresotöl o. dgl. oder akt. Kohle von dem Lösungsmitteldampf befreit. (**E. P. 257 192** vom 6/4. 1926, ausg. 16/9. 1926.) KAU.

N. V. Algemeene Productenhandel, s'-Gravenhage, *Entfetten von Wolle*. Das durch Transportbänder in geschlossenen Behältern in dünnen Lagen bewegte Gut wird mit organ. Lösungsm. unter Druck besprüht. (**Holl. P. 15 202** vom 20/9. 1924, ausg. 15/10. 1926.) KAUSCH.

Société pour la Fabrication de la Soie „Rhodiaseta“, Paris, übert. von: **Joseph Edouard Gustave Lahousse**, Ternay, Frankreich, *Kunstseide u. dgl.* (**A. P. 1 583 475** vom 26/9. 1924, ausg. 4/5. 1926 — C. 1926. I. 1904.) KAUSCH.

Société pour la Fabrication de la Soie „Rhodiaseta“, Paris, übert. von: **François Girardet**, Roussillon, Frankreich, *Kunstfäden durch trocknes Verspinnen von Cellulosederivaten*. (**A. P. 1 586 552** vom 28/5. 1925, ausg. 1/6. 1926. — C. 1926. I. 1904.) KAUSCH.

N. V. Nederlandsche Kunstzijdefabriek, Arnhem, übert. von: **Darcy van der Want** und **Martinus Petrus Antonius Bouman**, Arnhem, Holland, *Kunstfäden u. dgl. aus Viscose*. (**A. P. 1 596 906** vom 4/3. 1926, ausg. 24/8. 1926. D. Prior. 5/3. 1925. — C. 1926. II. 846 [British Enka Artificial Silk Co. Ltd.].) KAUSCH.

Shozaburo Hoshino, Yokohama, übert. von: **Masaru Hirasawa**, Tokyo-Fu, Japan, *Kunstseide*. Man löst faserige Stoffe, deren Hauptbestandteil Fibroin ist (z. B. Cocons eines Wurmes der Familie Bombycidae), in einer ZnCl₂-Lsg. u. treibt die Lsg. durch Capillardüsen in ein aus einer sauren Alkalisulfatlsg. bestehendes Fallbad u. dann eine Lsg. von CH₂O in A. (**A. P. 1 603 080** vom 27/4. 1925, ausg. 12/10. 1926. Japan. Prior. 7/5. 1924.) KAUSCH.

Neutrosol Products Corporation, New York, übert. von: **E. Pohl**, New York, *Kunstseide*. Um das Zwirnen der Kunstseide zu fördern, werden die Fäden mit einem Überzug (z. B. aus Bienenwachs, Japanwachs, Stearin- u. Ölsäure) versehen, der leicht entfernt werden kann. (**E. P. 255 909** vom 27/7. 1926, Auszug veröff. 22/9. 1926. Prior. 27/7. 1925.) KAUSCH.

Jacques Delpech, Frankreich, *Kunstseide aus Nitrocellulose*. Man entwässert die Pyroxyline, die man in die Kollodiumlsgg. für die Celluloidkunstseide überführt. (**F. P. 30 982** vom 6/10. 1925, ausg. 6/10. 1926. **Zus. zu F. P. 561 614; C. 1925. I. 1470.**) KAUSCH.

Erste Oesterreichische Glanzstoff-Fabrik A.-G., St. Pölten, *Spinnbad für Viscose*, bestehend aus H₂SO₄ u. einer Oxysäure (Milchsäure). (**Oe. P. 104 237** vom 21/5. 1920, ausg. 25/9. 1926.) KAUSCH.

Erste Oesterreichische Glanzstoff-Fabrik A.-G., St. Pölten, *Feinspinnverfahren*. Als Spinnbad wird verd. H₂SO₄ derart verwendet, daß für jede zu erspinnende Fadennummer die Säuremenge im Liter Spinnbad ein bestimmtes Minimum (*a*) nicht unterschreitet, das für die Fadennummer 0 gleich 2 Denier 250 g im Liter beträgt u. für eine beliebige andere Fadennummer durch die Formel: $x = \frac{a\sqrt{0}}{\sqrt{p}}$ berechnet wird. (Oe. P. 104 238 vom 22/3. 1920, ausg. 25/9. 1926.) KAUSCH.

Erste Oesterreichische Glanzstoff-Fabrik A.-G., St. Pölten, *Feinstfädige Viscose-seide*. Man verwendet ein Fällbad, das aus H₂SO₄, (NH₄)₂SO₄ u. aus den Waschwässern der erhaltenen Fäden stammendem Na₂SO₄ besteht. (Oe. P. 104 239 vom 20/9. 1921, ausg. 25/9. 1926. Zus. zu Oe. P. 88 651.) KAUSCH.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., übert. von: **Carl Immerheiser**, Ludwigshafen, **Carl Neubaur**, Mannheim, und **Erwin Scharf**, Ludwigshafen a. Rh., *Gefärbte Celluloseestermassen*. (A. P. 1 589 700 vom 29/11. 1924, ausg. 22/6. 1926. D. Prior. 26/6. 1924. — C. 1926. I. 2522.) FRANZ.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

Ed. Donath, *Zur Begrenzung der Begriffe Steinkohle, Braunkohle und Torf*. Unter Bezugnahme auf den Beitrag von **Gothan** (vgl. Braunkohle 24. 1128; C. 1926. I. 3442) zur Frage dieser Begriffsbegrenzung schlägt Vf. vor, für die Unterscheidung von Stein- u. Braunkohle ihr verschiedenartiges Verh. gegen verd. Salpetersäure, gegen sd. Alkalilauge u. bei der Extraktion mit sd. Bzl. zugrunde zu legen. Kreidekohlen weisen einzelne Rkk. von beiden Kohlentypen auf u. werden als Zwischenformen bezeichnet. — Bzgl. des Begriffes der Pechkohle möchte der Autor diese Art von Braunkohlen als edle Braunkohlen oder als Schwarzkohlen ansprechen. Für die Abgrenzung von Kohle u. Torf muß als Merkmal für die Kohle verlangt werden, daß sie fossil ist u. ihre B. im großen ganzen als abgeschlossen zu betrachten ist, während der Torf gewöhnlich noch im Wachstum u. in Fortbildung begriffen ist. (Braunkohle 25. 315 bis 319. Brünn.) FRIEDMANN.

Charles F. Mabery, *Die Beziehung des Sättigungsgrades der Schmierölkohlenwasserstoffe des Petroleums zu ihrer Reaktion mit Brom*. Vf. löste das Öl in CCl₄ u. versetzte die Lsg. tropfenweise mit Brom. Die Rk. setzte in der Kälte ein u. wurde durch allmähliches Erhitzen auf 50—60° vollendet. Direktes Sonnenlicht scheint den Vorgang nicht zu befördern. Verwendet wurde eine Fraktion Kp.₃₀ 280—282° von Illinoisöl u. eine solche Kp.₃₀ 275—280° eines pennsylvanischen Öls. Auftretender HBr wurde nach Absorption in W. titrimetr. bestimmt. Die bromierte Lsg. wurde auf dem Wasserbad abgedampft, der Rückstand in Ä. gel., mit wenig Alkali vom Bromüberschuß befreit, mit W. gewaschen u. mit CaCl₂ getrocknet. Nach Verdampfen des Ä. wurde das Öl im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Brom-substituierten Öle zers. sich an der Luft bei 100—120° unter Entw. von HBr. Es ergab sich, daß scheinbar 1 Bromatom 1 H-Atom in diesen KW-stoffen unter Entw. von HBr ersetzt. Die Bromderiv. reagieren mit alkohol. KCN-Lsg. u. beim Verdünnen mit W. fallen Alkylcyanide aus. Beim Kochen der Cyanide mit wss. KOH u. Ansäuern der Lsg. fallen ölige Säuren mit den Eigenschaften der in manchen Petroleumsorten vorkommenden *Naphthensäuren* aus. Die Rk. mit Brom trat auch bei Baku- u. Texasölen ein, doch scheint sie weniger leicht vor sich zu gehen. Es muß somit geschlossen werden, daß diese Öle keinen ungesätt. Charakter haben. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 2663—64. Cleveland, Ohio.) KIND.

A. Kraeff, *Herrichten des Asphaltes zwecks Prüfung seiner Duktilität*. (Ind. and Engin. Chem. 18. 874. Bandoeng [Java], Dep. publ. Works.) FRIEDMANN.

C. A. Braun, München, und **G. S. Hay**, London, *Emulsionen*. (E. P. 254 012 vom 25/3. 1925, ausg. 22/7. 1926. — C. 1926. I. 3638.) OELKER.

Herbert Raymond Moody, New York, *Hydrieren von ungesättigten organischen Verbindungen, insbesondere von als Isolieröle o. dgl. verwendbaren Mineralölen*. Man behandelt die betreffenden Verbb. oder Öle mit einem Carbid, z. B. *Aluminiumcarbid*, u. einem Metallchlorid, z. B. $AlCl_3$, bei Temp. von 120—150°. Es wird dadurch erreicht, daß die Öle in dem elektr. App. keinen Schlamm absetzen. (A. P. 1 601 406 vom 28/5. 1923, ausg. 28/9. 1926.) OELKER.

XX. Schieß- und Sprengstoffe; Zündwaren.

G. Pandele, *Die Schießbaumwolle aus Holzcellulose*. (Chimie et Industrie 16. 537—42. — C. 1926. I. 3200.) BRAUNS.

G. Pandele, *Die Sicherheit der militärischen Explosivstoffe*. VI. bespricht die Vorkriegsherst. von *Trinitrotoluol*, *Pikrinsäure*, *Perdit*, *Anmonal*, *Trinitrometakresol*, *Ecrasit*, *Schneiderit*, *Amatol*, *Dynammon*, welches alle vollkommen stabile u. lagerbeständige Explosivstoffe sind. Von den Pulvern werden Schwarz- u. rauchloses Pulver u. ihre Verwendung für die verschiedenen militär. Zwecke besprochen. Weiter wird die Herst. der verschiedenen Explosivstoffe während des Krieges beschrieben u. ihre Eigenschaften mit denen der Vorkriegshergestellten verglichen, dabei zeigt sich, daß das rauchlose Pulver der Kriegszeit weniger stabil als das der Friedenszeit ist, daß dagegen bei den anderen wie *Trinitrotoluol* u. *Pikrinsäure* die Stabilität der Kriegserzeugnisse größer aber damit auch ihre Explosionskraft geringer geworden ist. Bei den anderen wie *Perdit* usw. zeigt sich kein Unterschied. (Chimie et Industrie 16. 543—47.) BRAUNS.

Mexco Ltd., England, *Sprengstoffe*, welche aus Sauerstoffträgern, wie $KClO_3$, Perchloraten, Nitraten oder Gemischen derselben mit anderen geeigneten Stoffen bestehen, deren einzelne Teilchen von einem synthet. Harz umhüllt sind. (F. P. 606 890 vom 26/11. 1925, ausg. 22/6. 1926. E. Prior. 29/11. 1924 u. 19/8. 1925.) OEL.

Soc. Les Petits Fils de François de Wendel & Cie., Frankreich (Seine), *Sprengpatrone oder Sprengladung*. In den bekanntesten Sprengpatronen bzw. Sprengladungen, welche aus fl. Luft, einem brennbaren Metallpulver u. einem brennbaren organ. Absorptionsmittel bestehen, wird das Metallpulver ganz oder teilweise durch eine Mischung von Hochofenstaub mit kühlend wirkenden Salzen ($NaCl$, Na_2CO_3) ersetzt. (F. P. 610 030 vom 30/6. 1925, ausg. 28/8. 1926.) OELKER.

Schwager & Ambühl, St. Gallen, (Schweiz), *Anzündblock* für Brennmaterialien, welcher aus 40% Paraffin, 27% Montanwachs, 25% Sägemehl, 6% Korkmehl u. 2% Kienruß zusammengesetzt ist. (Schwz. P. 115 665 vom 21/1. 1926, ausg. 1/7. 1926.) OE.

R. M. L. Lemoine, Frankreich (Eure), *Parfümierte Zündhölzer*. Der Zündmasse für die Zündhölzer wird ein äth. Öl o. dgl. beigemischt, das bei der Entzündung der Hölzer einen angenehmen Geruch entwickelt. (F. P. 608 660 vom 8/4. 1925, ausg. 31/7. 1926.) OELKER.

XXI. Leder; Gerbstoffe.

Arthur W. Thomas, *Chemische Natur der pflanzlichen Gerbmittel*. Mitteilung einer mit der Wilson-Kern-Methode festgestellten p_H -Gerbungskurve. Sie zeigt von $p_H = 11$ an Anstieg der Gerbstoffixierung, bei $p_H = 8$ ein 1. Maximum, dann Abstieg, bei $p_H = 5$ ein Minimum, dann steilen Anstieg bis $p_H = 2$, daselbst Abfall. Der Teil der Kurve von $p_H = 7$ bis $p_H = 2$ hat große Ähnlichkeit mit der p_H -Quellungskurve u. wird durch die Procter-Wilsonsche Gerbtheorie des Ladungsausgleiches zwischen den im sauren Gebiet + aufgeladenen Protein-Ionen u. den — geladenen Gerbstoffpartikelehen, einer Salzbildung zum *Kollagentannal*, erklärt. Für die Kurvenstrecke zwischen 7 u. 5 muß man zu diesem Behuf die Theorie des 2. isoelekt. Punktes (WILSON u. KERN, Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2633; C. 1923. I. 457) zu Hilfe nehmen. Die Gerbstoffixierung zwischen $p_H = 11$ u. 7, die sich mit der Procter-Wilsonschen Theorie

nicht verträgt, wird als *Chinongerbung* betrachtet, da in den Gerbmittellsgg. aus Nichtgerbstoffen oxydativ chinonartige Stoffe entstehen. Tatsächlich erhält man durch Entfernung der Nichtgerbstoffe eine Kurve, die zwischen 7 u. 9 einen sehr steilen Abfall der Gerbstoffixierung zeigt. Vergleichsweise Auftragung der p_H-Quellungs- u. p_H-Gerbungskurven mit gewöhnlichem gegen desamidiertes Hautpulver (S. 853) ergibt folgendes: das Minimum der Quellung u. Gerbstoffaufnahme ist im ersten isoelekt. Punkt von p_H = 5 nach 3,5 bei desamidiertem Hautpulver verschoben, gleichzeitig die Gerbstoffaufnahme geringer geworden. Die „B-Form“ (Theorie des 2. isoelekt. Punktes) markiert sich bei desamidiertem Kollagen in verstärktem Maße sowohl durch viel stärkere Quellung bei p_H = 7 als auch stärkere Gerbstoffixierung, was als ein Zeichen der stärkeren +-Aufladung in diesem Gebiet aufgefaßt werden soll. Nach diesem Maximum fällt die Gerbstoffixierung stärker ab, da im desamidierten Kollagen NH₂-Gruppen beseitigt sind, welche nach MEUNIER u. SEYEWETZ bei der Chinon-Gerbung oxydiert werden u. dann in den Benzochinonring eintreten (MEUNIER u. SEYEWETZ, C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 987; Collegium 1908. 195; C. 1908. II. 112. 448). Die Gerbung wird nach alledem als B. von swl. „Kollagentannat“ betrachtet. (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. 21. 487—516. New York, Columbia Univ.)

GERNGROSS.

Max Bergmann, Dresden, *Verfahren zum Enthaaren von Häuten und Fellen*. Die Häute oder Felle werden zunächst mit anorgan. oder organ. N-Verbb. oder deren Derivv. oder I. Silicaten oder Gomischen dieser Stoffe u. alsdann mit den üblichen Enthaarungsmitteln, wie Ca(OH)₂, Ca(OH)₂ + Na₂S, Ca(OH)₂ + As₂S₃, behandelt. — Das Haar bzw. Wolle u. die Hautsubstanz werden so weitgehend geschont. Die so gewonnenen Blößen liefern ein Leder mit gut zusammenhängendem, vollem u. dichtem Narben, der nicht starr oder brüchig ist. Ferner wird die Enthaarungsdauer bei den mit den N-Verbb. oder Silicaten vorbehandelten Häuten oder Fellen wesentlich verkürzt. Als N-Verbb. eignen sich NH₃, Äthylendiamin, Piperidin, Pyridin oder Harnstoffe u. deren Derivv., besonders die Sulfide. Z. B. werden *Schaffelle* nach vorhergehender guter Weiche in eine wss. (NH₄)₂S-Lsg. eingebracht, hierin 1 Tag belassen, alsdann gereinigt u. dann mit einem Äscher aus Ca(OH)₂ + Na₂S üblicher Konz. nachbehandelt. Nach 1 Stde. läßt sich die Wolle leicht entfernen. Das (NH₄)₂S kann durch wss. 25%ig. NH₃, das Ca(OH)₂ + Na₂S durch As₂S₃, Ca(OH)₂, Na₂S oder Ca(OH)₂ + As₂S₃ ersetzt werden. — Zum Enthaaren von *Kalbfellen* werden diese mit einer wss. Lsg. von (NH₄)₂S u. Wasserglas 1 Tag behandelt, alsdann 3 Stdn. mit mehrfach gewechseltem W. gewaschen u. schließlich in eine wss. Lsg. von 10% Ca(OH)₂ u. 1% krystallisiertem Na₂S eingebracht. Nach 1—2 Tagen lassen sich die Haare leicht entfernen. (E. P. 247 826 vom 6/7. 1925, ausg. 25/3. 1926. F. P. 600 360 vom 6/7. 1925, ausg. 5/2. 1926.) SCHOTT.

XXIII. Tinte; Wichse; Bohnermassen usw.

Orme Welsh, Green Bay, Wisconsin, *Tinteentfernungsmittel*, bestehend aus einer verhältnismäßig konz. Lsg. von Na₂SiO₃, u. Harzmilch (u. gegebenenfalls wenig Na₂CO₃). (A. P. 1 601 193 vom 1/11. 1924, ausg. 28/9. 1926.) KAUSCH.

Nathan Sulzberger, New York, *Kopierverfahren u. dgl.* Aus Asbestfasern u. kolloidem Aluminiumsilicat hergestelltes Papier wird über Druckplatten, mit Kopiertinte hergestellte Schriftstücke o. dgl. gelegt, mittels Mischungen von CCl₄ u. Bzl. oder mit etwas Ricinusöl vermischtem weißen Schellack durchscheinend gemacht u. darauf mittels Wasserglaslsgg. o. dgl. auf Glasplatten, Papier o. dgl. befestigt. Die Erzeugnisse können zur Projektion, Reproduktion o. dgl. verwendet werden; sie sind gegebenenfalls feuersicher. (A. P. 1 597 301 vom 27/10. 1922, ausg. 24/8. 1926.) KÜHLING.