

Chemisches Zentralblatt.

1928 Band II.

Nr. 9.

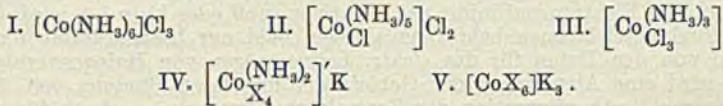
29. August.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

R. Samuel, *Unpolare Bindung und Atomrefraktion*. I. Vf. gibt eine Modifikation der LEWISSchen Octetttheorie: Es wird angenommen, daß jede einzelne *unpolare Bindung* nicht durch zwei, sondern nur durch ein Elektron realisiert wird. Es wird damit die Anschauung übernommen, daß auch im unpolaren Mol. ein mehr im positiven u. ein mehr im negativen aufzufassender Partner vorhanden ist. Die Valenzelektronen des positiven Teiles u. nur sie sollen gleichzeitig im Kraftfeld beider Kerne laufen u. dadurch die Bindung bewerkstelligen. Hiernach besteht zwischen polarer u. unpolarer Bindung lediglich ein gradueller Unterschied. An Stelle der Unterscheidung in paare u. unpaare Moll. (solche mit gerader u. ungerader Elektronenzahl) treten die Moll. mit abgeschlossener u. unabgeschlossener Restkonfiguration. Durch die neue Theorie wird das chem. Tatsachenmaterial, soweit es Verbb. 1. Ordnung angeht, vollständig erfaßt u. kann mit Hilfe weniger, ganz einfacher Sätze dargestellt werden. Der Begriff des Zentralatoms kann in demselben Sinne wie bei den echten Komplexen auch für Verbb. 1. Ordnung eingeführt werden. Die unpolare Bindung kann als eine Art Anregungsprozeß des positiven Atoms behandelt werden: Das Valenzelektron befindet sich auf einer Bahn, die sich von der Normalbahn in energet. Hinsicht unterscheidet. Die zur chem. Bindung notwendige Energie wird vom negativen Partner geliefert. Je nachdem, ob mehr oder weniger Energie zur Beanspruchung oder (im Extremfall) zur Ablösung des Valenzelektrons aufgebracht werden muß, ist das positive Atom weniger oder mehr fähig, positive Bindungen einzugehen; je nachdem, ob die Elektronenaffinität des negativen groß oder klein ist, wird es seinerseits die Bindungselektronen bald ganz ablösen, bald nur beanspruchen können. — Ausgehend von den Daten für das elektr. Leitvermögen von Halogenverbb. in der Schmelze wird eine Abgrenzung der Gebiete der unpolaren Bindung von Moll. mit abgeschlossener Restkonfiguration des Zentralatoms gegeben. — Auch für unpolare anorgan. Moll. können, wie für organ., die *Molekularrefraktionen* in Atomrefraktionen zerlegt werden, wenn Bindungsart u. Wertigkeit berücksichtigt werden. Eine eingehende Diskussion der Art u. Stabilitätsverhältnisse der unpolaren Bindung an Hand der Atomrefraktionen führt zu der folgenden systemat. Zusammenstellung der verschiedenen Molekültypen: Bei allen unpolaren Moll. werden die Konfigurationslücken durch solche Elektronen aufgefüllt, die ihren Zusammenhang mit dem Zentralatom noch nicht verloren haben. Ist diese Beanspruchung sehr stark, so haben wir „polare Atommoleküle“ vor uns (Typ HCl), deren Dipolmoment groß ist, u. die unter geeigneten Bedingungen die Beanspruchung dieser Elektronen zur vollen Loslösung steigern u. dann Ionen bilden. Sie stellen den Übergang zur rein polaren Bindung dar, zu ihnen führen auch andere Übergänge (Typ J_2) von den rein unpolaren gebundenen Atommoll. Unter diesen sind die, bei denen die Restkonfiguration des Zentralatoms edelgasartig ist u. deren Bindungselektronen eine gemeinsame Schale für beide Partner bilden, als besondere Gruppe zu betrachten; diese werden naturgemäß häufig durch Mehrfachbindungen gekennzeichnet. (Ztschr. Physik 49, 95–136. Breslau.) LE.

Fritz Ephraim, *Über die Natur der Komplexverbindungen*. Vf. unterscheidet unter den chem. Verbb. drei Typen: 1. Die *Elektrovalenz-* oder polaren Verbb., 2. die *Kovalenz-* oder unpolaren Verbb. u. 3. die *Feldvalenzverbb.*, zu denen die Additions- u. Komplexverbb., auch viele polymerisierte u. adsorbierte Kombinationen, ferner die Riesenmoleküle zu rechnen sind, aus denen die Krystalle wenigstens der polaren Verbb. bestehen. — Die beiden ersten Typen sind Grenztypen. In Molekeln u. Atomen bestehen außer den einzelnen Punkten, den Lagepunkten der Elektronen, welche die Verbindungsbildung maßgebend beeinflussen (nach STARK, KAUFFMANN, THOMSON etc.) auch ganze Felder, welche elektrostat. anziehend wirken können. Diese Felder macht der Vf. für die Bldg. der 3. Gruppe der Verbb., der Additionsverbb., verant-

wortlich. — Ein Metallion z. B. ist als von einem Octett umgeben zu betrachten, dessen Elektronen in den Ecken eines Würfels lokalisiert sind, aber — im Gegensatz zur bisherigen Anschauung — nicht als in Ruhelage befindlich aufgefaßt werden. Die Würfelcken sind ausgezeichnete negative Punkte. Die auf der Würfeloberfläche ihnen entfernt liegenden Mittelpunkte der Würfelflächen sind unter dem Einfluß des Atomkerns, wenn auch nicht selbst positiv, doch weniger negativ als die Eckpunkte. Die Würfeloberfläche wird also aus Kraftfeldern gebildet, deren negative Pole in den Ecken, deren positive in den Flächenmittelpunkten liegen. Näher sich einem solchen Ion eine andere Molekel, die einen Bipol darstellt, z. B. H_2O oder NH_3 , so wird die negative Seite des Bipols, das O- bzw. N-Atom, von der Würfelflächenmitte angezogen. An den sechs Flächen des Würfels finden sechs solche Molekeln Platz entsprechend der Tatsache, daß die Koordinationszahl sechs die häufigste ist. Bei Elementen mit der Koordinationszahl vier sind die Elektronen an Tetraederecken, also an einem Körper mit nur vier Flächenmittelpunkten gruppiert. Wird — bei großen Atomen — die Koordinationszahl sechs überschritten, so ist dies, soweit es sich dabei nicht um polymerisierte Molekeln der Neutralteile („Doppelwassermolekeln“) handelt, auf eine durch die Volumvergrößerung bewirkte verstärkte Berührungsmöglichkeit der Neutralteile mit den positiven Stellen des Ions zurückzuführen. Auch bei den Edelgasen müssen die Octette positivere u. negativere Stellen, Feldvalenz, zeigen; in der Tat bilden auch sie Additionsverbindungen, Hydrate, die ungefähr 6 Moll. H_2O enthalten. — Auf Grundlage dieser „Feldvalenztheorie“ ergibt sich für die Konstitution der Komplexverb. das folgende: Im ersten Glied der nachstehenden Reihe (I., 1 Co-Ion u. 3 Cl-Ionen) sind die 6 NH_3 -Moll. durch Feldvalenz, also rein elektrostatisch u. ohne wesentliche Elektronenverschiebung an die Würfelflächenmitten des Co-Ions gebunden. Im zweiten Glied (II.) wird die am Co-Octett durch Verlust einer NH_3 -Gruppe freigewordene Besetzungsstelle von einem der Cl-Ionen in Anspruch genommen, das in die innere Sphäre rückt u. nunmehr auch durch Feldvalenz gebunden wird. Der Unterschied gegenüber früheren Auffassungen besteht darin, daß dabei das Cl seinen Ionencharakter nicht verliert, aber es kann ihn nach außen nicht zeigen, weil die Feldvalenz es am Co-Ion festhält. Auch in der nicht „ionisierbaren“ Verb. III., in welcher drei Feldvalenzen von Chlorionen eingenommen werden, sind nach



wie vor Cl-Ionen vorhanden, aber ihre elektr. Kraft kann sich nicht auswirken, weil sie von der elektr. Kraft der Feldvalenz paralytisch wird. In IV. vermag das Co-Ion, das schon in den Verb. mit drei negativen Resten keine verfügbaren Außenelektronen hat, nicht mehr einen vierten Rest durch Aufladung zum Ion zu machen; es ist ein Hilfsatom notwendig, z. B. ein K-Atom, das sein Außenelektron dem negativen Rest überträgt, selbst zum Ion wird u. diesen zum Ion macht, das nun wieder durch Feldvalenz gebunden wird. Im Endglied V. sind drei Hilfsatome (K) u. daher im Kern sechs negative Ionen, deren Ionencharakter durch Feldvalenzbindung an das Co-Ion verdeckt ist. — Auch in ster. Hinsicht ist die Feldvalenzauffassung der früheren überlegen. Nach ihr ist bei Verb. mit vier Substituenten, also solchen, welche den Komplex $[\text{Me}(\frac{\text{A}}{\text{X}_2})_4]$ enthalten, die von WERNER angenommene flächige Lagerung, welche neuerdings Anfechtungen ausgesetzt ist, die gegebene. — Die Feldvalenz kann nur in Erscheinung treten, wenn die betreffenden Atomstellen räumlich genügend freiliegen, um sie zu betätigen, z. B. bei Ionen in Lsgg., nicht aber, wenn das Atom in eine teilweise umgebende Molekel eingebaut ist. (Helv. chim. Acta 11. 431—36. Bern, Univ., Anorgan. Lab.)

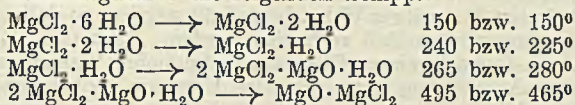
BLOCH.

A. E. van Arkel und J. H. de Boer, *Die elektrostatische Deutung der Komplexbildung*. Vff. geben einen Überblick über die derzeitigen Ansichten, welche die heteropolaren Verb. sowie die Komplexverb. auf elektrostatisch, zwischen geladenen Masseilchen bestehende Kräfte zurückführen. Es wird auf die Theorie von KOSSEL, sowie die hieran sich anschließenden, jene Theorie erweiternden Arbeiten hingewiesen u. die Zusammenhänge zwischen jenem elektrostatisch. Zusammenhalt u. verschiedenen Eigg. der Verb. hervorgehoben u. der zusätzliche Effekt der Polarisierbarkeit bzw. Deformierbarkeit der Ionen betont. Im folgenden behandeln Vff. einige Probleme

der Komplexbldg. Es werden im Anschluß an die von MAGNUS u. FAJANS entwickelten Ansichten die Polarisierungseffekte diskutiert, die bei verschiedenen Komplexformen aufzutreten vermögen. Hierbei spielt z. B. die stark verschiedene Deformierbarkeit der „Zentralatome“ jener Komplexe eine erhebliche Rolle; beispielsweise ist trotz Gleichheit der Ionenradien die Deformierbarkeit des Ag^+ -Ions mindestens zehnmal größer als die des Na^+ -Ions. Starke Deformierbarkeit des Zentralions kann auch infolge auftretenden Dipolmoments zu nichtsymmetr. Anordnung ihrer „Planetenionen“ führen. Eine andere Art von Komplexverbb. beruht auf der Anlagerung von Moll. ($\text{PtX}_4, \text{NH}_4$) mit starkem Dipolmoment an das Zentralion; hierzu gehören die *Hydrate* u. *Ammoniakate*. Für den, bei Anlagerung von W. bzw. NH_3 an ein Zentralatom maßgebenden „krit. Abstand“ geben Vff. elektrost. Gleichungen u. wenden sie auf die Hydrate bzw. Ammoniakate des H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ag^+ , Zn^{++} , Cd^{++} , Cu^{++} , Ca^{++} , Sr^{++} , Ba^{++} , Ni^{++} , Co^{++} , Co^{+++} , Cr^{+++} , Rb^{+++} u. Pt^{++++} an. Maßgebend für die Bldg. der Komplexe sind Ladung, Polarisationsfähigkeit, sowie Polarisierbarkeit u. Größe der Zentralionen einerseits, der angelagerten Moleküle andererseits. Ferner wird noch die Anlagerung von Moll. oder Atomen ohne Dipole an Ionen behandelt, wobei durch das elektr. Feld der letzteren die Moll. oder Atome polarisiert u. die entstandenen Dipole durch die Ionen angezogen werden. Als Beispiel wird die Addition von Jod an *Halogenionen* u. die Bldg. von *Polysulfiden* angeführt. Auch für diesen Fall werden die elektrost. Gleichungen abgeleitet. Auch „Subhalogenide“ wie z. B. Ag_2F sind möglicherweise als Komplexverbb. dieser Art aufzufassen. Endlich wird noch kurz die Bindung von nicht geladenen Atomen oder Moll. an dipolhaltige Moll. behandelt, ein Fall, der für die Stabilitätsfrage von Molekülhydraten u. -ammoniakaten u. auch von Edalgashydraten wichtig ist. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 47. 593—605. Eindhoven, Philips Gloeilampenfabrieken.) FRANKENBURGER.

Wilder D. Bancroft, *Das Wassergleichgewicht*. (Colloid Symposium Monograph 4 [1926]. 29—37. Ithaca [N. Y.], Cornell Univ. — C. 1926. II. 2765.) KRÜGER.

Yogoro Kato und Kenkichi Tachiki, *Untersuchungen über die Reaktion zur Erzeugung von Chlorwasserstoff und Magnesiumoxyd durch Erhitzung von Magnesiumchlorid, eine Anwendung der Erhitzungskurve*. Vff. untersuchen die Rkk. bei der Erhitzung von hydratisiertem MgCl_2 einerseits durch Verfolgung der Gewichtsverluste mit der Thermowaage, andererseits durch Aufnahme der „Erhitzungskurve“. Zur Aufnahme der Erhitzungskurve werden die Differenzen der Temp. der zu untersuchenden Substanz u. einer Standardsubstanz im elektr. Ofen bestimmt u. gegen die Temp. der zu untersuchenden Substanz aufgetragen. Für den Beginn des Auftretens der unten angeführten Rkk. ergeben sich nach der Thermowaagemessung bzw. nach der Erhitzungskurve die folgenden Temp.:



Zwischen 330 u. 493° ist die Verb. $2 \text{MgCl}_2 \cdot \text{MgO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ stabil. Die von MOLDENHAUER (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 51 [1906]. 378) angegebene exotherme Rk. im Gebiet von 350 — 505° wurde nicht bestätigt. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 31. 104—06.) LESZYNSKI.

Yogoro Kato und Kiyoshi Sobajima, *Zersetzungsprodukte beim Erhitzen von Betain*. Eine Anwendung der Erhitzungskurve. Nach der Methode der Erhitzungskurve (vgl. vorst. Ref.) wird die therm. Zers. des *Betains* untersucht. Die Messung des zeitlichen Temp.-Anstiegs ergibt für den Beginn der Rk. die Temp. 170° . Die Aufnahme der Erhitzungskurve für *Natriumoxalat* ergibt eine Umwandlung in Carbonat im Gebiet von 250 — 270° , die durch chem. Analyse bestätigt werden kann. Bei der Erhitzung des *Betains* bis auf 220° ergibt sich eine Bldg. von 1 Mol. Oxalat auf 2 Moll. *Betain*, das gebildete Amin besteht vorwiegend aus *Trimethylamin*. Hier-nach findet die folgende Rk. statt: $2(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COOH} = 2(\text{CH}_3)_3\text{N} + (\text{COOH})_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2 + \text{CH}_4$. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 31. 106.) LE.

Louis Stevenson Kassel, *Studien über homogene Gasreaktionen*. II. Einführung der Quantentheorie. (I. vgl. C. 1928. I. 1609.) Im Anschluß an seine vorherige Veröffentlichung (I. c.) über die Theorie homogener, monomolekularer Gasrkk. geht Vf. dazu über, an Stelle einer, der klass. Theorie entsprechenden Energieaufnahme durch die einzelnen Freiheitsgrade der Moll. die quantenmäßige Anregung der Freiheitsgrade in Betracht zu ziehen.

Dabei wird das Vorhandensein von Oscillatoren ident. oder zum mindesten ähnlich großer Frequenzen in den reagierenden Moll. angenommen. Dieses Problem wird in eingehender Weise mathemat. behandelt: an Stelle der Integrale der klass. Theorie treten Summen für die Energiewerte der Schwingungsquanten der einzelnen Moleküloscillatoren. Es wird die Zersetzungsgeschwindigkeit von N_2O_5 diskutiert u. gezeigt, daß die Deutung dieser Rk. bei höheren Drucken keinen Schwierigkeiten mehr begegnet, sobald man die aus obiger Theorie gewonnenen Ansätze zugrundelegt. Allerdings ist z. B. die Konstanz der Geschwindigkeitskonstanten bis zu den niedrigsten, bisher untersuchten Drucken noch nicht erklärlich, ergibt aber keinen allzu großen Widerspruch zur Theorie. Vf. weist auf verschiedene Auswege hin, um diese Schwierigkeit zu beheben. Im Fall der Azomethanzers. stimmt die Theorie aufs beste mit den empir. Werten überein: Zahl u. Frequenz der molekularen Oscillatoren muß so gewählt werden, daß sie sich aufs beste mit der Molekularwärme u. dem innern Energiegeh. des Azomethans vertragen; der hieraus sich ergebende Durchmesser für „Deaktivierungsstöße“ ergibt sich von einer, mit der kinet. Theorie gut übereinstimmenden Größenordnung. (Journ. physical Chem. 32. 1065—79. Pasadena, Calif.) FRANKENBURGER.

H. Brereton Baker, *Über die Konstitution der Flüssigkeiten; einige neue Versuche.* Aus früheren Vers. wurde der Schluß gezogen, daß in Fl. ein Gleichgewicht zwischen Assoziation u. Dissoziation der Moll. besteht, das von der Temp. u. Natur der Fl. abhängt u. durch die Anwesenheit von Katalysatoren gestört werden kann. Nun wird über *getrocknete Fl.* u. die Ursache für die großen Veränderungen in *Fl.* bei möglichst vollkommener *Entfernung der Feuchtigkeit* berichtet. — Die *Dampfdrichten* (bestimmt nach V. MEYER) mehrere Jahre mit P_2O_5 luftleer eingeschlossener Fl. zeigten folgende Mol.-Geww. an: *Br* 234,3 u. 242,4 (n. Mol.-Gew. 160), *CS₂* 127,0 u. 137,4 (76), *CCl₄* 191 u. 201 (154), *A.* 173,1 (74), *Methylalkohol* 90,6 (32), *n-Hexan* 160,5 (86), *Bzl.* 102,4 u. 125,9 (78), *N₂O₄* 101,9 u. 130,7 (92). Wahrscheinlich ist die Molekularaggregation der Hauptmasse der Fl. noch größer, als sie von der DD. repräsentiert wird. Wurde *Bzl.* im abgeänderten BERTHELOTschen App. mit P_2O_5 3 $\frac{1}{2}$ Jahre stehen gelassen u. dann dest., so war die *latente Verdampfungswärme* vom n. Wert 83 auf 57,2 u. 58 gesunken, wonach das Mol.-Gew., um mit der TROUTONschen Regel in Einklang zu kommen, 136 sein mußte. — Die Entfernung von W. aus Fl. führt zu größerer Molekülkomplexität, welche Ansicht gestützt wird, a) durch das Ansteigen des Kp., b) durch die Änderung der Oberflächenspannung, c) durch das Steigen der DD. u. d) durch die Abnahme der latenten Verdampfungswärme. Diese Wrkg. u. die umgekehrte Wrkg. des Entstehens kleinerer Moll. u. Eintreten erhöhter Reaktionsfähigkeit bei Zusatz von W. wird nach J. J. THOMSON damit erklärt, daß die die Atome im Mol. zusammenhaltenden elektr. Kräfte durch Zusatz von Tropfen einer mit hoher spezif. Ladungskapazität ausgestatteten Fl. in ihrer Wrkg. beeinflusst werden, so daß die Moll. leichter aufgelöst, im entgegengesetzten Fall verfestigt werden. Nach C. T. R. WILSON wird aber durch Ggw. von Ionen in einem Gas darin befindlicher Wasserdampf zu Tropfen kondensiert. Dieser Anschauung entspricht das Ergebnis nachstehender Verss. Ein aufs schärfste getrocknetes Gemisch von $H_2 + NO$ wird mit immer stärker wirkenden Ionisationsveranlassern 1. Glaspulver, 2. h. Kalk, 3. Thorerde, 4. $RaBr_2$ erhitzt. Beim Vereinigungspunkt sind mit 2. die fünffache, mit 3. die zwanzigfache Menge des Gemisches in Rk. getreten; hatte sich aber eine größere Menge W. gebildet, so war die Größe der Vereinigung in allen drei Fällen die gleiche. Mit 4. war beim Vereinigungspunkt die Rk. so stark, daß das Gefäß explodierte. — Die Fl. sind wahrscheinlich wie $N_2O_4 \cdot NO_2$ ein Gemisch größerer u. kleinerer Moll., welche in ständiger Dissoziation u. Rekombination sich befinden, u. deren Gleichgewicht von der Temp. beeinflusst wird. Der Zustand der Moll. in den Fl. ist der gleiche, aber manche Fl. enthalten mehr größere (wie W. u. Essigsäure), andere mehr kleinere Moll. (wie Hexan u. Bzl.). In Abwesenheit von W. sind die großen Moll. die beständigen. Man kann selbst bei Ggw. von W., aber beim Fehlen von Bedingungen, dieses zu Tropfen zu kondensieren, die großen Moll. stabilisieren u. ihre Zahl über die einer bestimmten Temp. entsprechenden n. hinaus vermehren. Wurden Hexan, Bzl. u. CS_2 , also sogenannte nicht dissoziierte Fl., mit konz. H_2SO_4 nur eines Teiles ihres W. beraubt, mit 2 Pt-Blechen in Röhren eingeschlossen u. waren dann die Bleche mit einer 400 V.-Batterie einige Stdn. verbunden, so war der Kp. des Bzl. von 79,6 auf 91° gestiegen, u. nach der Oberflächenspannung mußte das Mol.-Gew. der Fl. das 2—3-fache der Formel C_6H_6 betragen. Ähnlich war das Verh. bei CS_2 u. Hexan. Durch das elektr. Feld waren also die Ionen weggenommen u. das anwesende W. unfähig geworden, sich in Tropfen zu sammeln.

Waren die Bleche nur unter sich verbunden, so gab die Oberflächenspannung n. Mol.-Gew. an, u. der Kp. war der normale. (Journ. chem. Soc., London 1928. 1051—55.) BL.

A. Keith Brewer, *Die Elektrodynamik der Oberflächenkatalyse*. Vf. führt im einzelnen die Theorie aus, daß bei der *Oberflächenkatalyse* die elektrost. Bildkräfte zusammen mit der therm. Bewegung Gasmoleküle in Ionen dissoziieren u. die letzteren als „Thermionen“ die Oberfläche verlassen, worauf sie sich zu neuen chem. Gebilden zusammenfügen. Er verweist dabei auf die Experimente über Entstehung von Ionen bei Gasrkk. u. die Thermionenemission fester Körper in Ggw. verschiedener Gase. Hierbei sind folgende Punkte beachtenswert: 1. die bei Rkk. auftretenden Ionisationen sind für diese charakterist., 2. die Zahl der bei einer Rk. entstehenden Ionen ist proportional der Zahl der reagierenden Moll., wenn auch etwa 10^{12} -mal kleiner; 3. Bei Oberflächenkatalysen, z. B. Oxydation von A., entstehen Ionen nur an der Kontakt-oberfläche, bei homogenen Gasrkk. scheinbar im Gas selbst; 4. Der Ionisierungsstrom hängt von der Natur der katalysierenden Oberfläche in charakterist. Weise ab; 5. Die bei Oxydation von A. u. H_2 an *Au*, *Fe* u. *Fe-Oxyd* emittierten Ionen sind ident. mit den von diesen Substanzen in Ggw. der Gase emittierten Thermionen, bei Ablauf der Rk. werden die Ionen, vor allem die negativen bei tieferen Temp. emittiert als bei rein therm. Emission; 6. Bei Atm.-Druck ist die Stärke des Ionenstroms proportional der angelegten Spannung; nur bei tieferen Drucken treten Sättigungsströme auf; 7. Der Temp.-Einfluß auf die Ionenemission folgt der RICHARDSONSchen Gleichung $i = A \cdot T^{1/2} \cdot e^{-b/T}$; hierbei bedeutet *b* die „Austrittsarbeit“ eines Ions aus der Oberfläche; 8. Zwischen chem. u. Thermionenemission besteht bzgl. der Temp. u. Austrittsarbeit der positiven u. negativen Ionen in verschiedenen Gasen eng Parallelismus; dies läßt beide Erscheinungen auf dieselbe elektrost. Oberflächenkraft zurückführen, die in etwa 10^{-8} cm von der Oberfläche entfernt wirksam ist. Vf. entwickelt hierauf die elektrost. Gleichungen für das Kraftgesetz der elektrost., auf geladene Teilchen wirkenden „Bildkräfte“ in leitenden Oberflächen; bei großer Annäherung treten danach enorm hohe Potentialdifferenzen auf. Hierauf wird die Bedeutung der RICHARDSONSchen Gleichung für die Ionenemission aus Oberflächen näher diskutiert u. die spezif. Bevorzugung der Ionen eines Vorzeichens aus bestimmten Grenzflächen zu deuten versucht. Der Mechanismus der Ionisierung wird mit dem in Lsgg. erfolgenden in Parallele gesetzt (Verzerrung der Moll. von Dipolcharakter bis zum Eintritt der Ionen-dissoziation); über die Natur der Ionen wird vermutet, daß sie geladene Bruchteile der Moll. sind. Im Anschluß hieran wird der Mechanismus von katalyt. Rkk. zu erklären versucht, welche über die intermediäre Bldg. von Ionen verlaufen; eine mathemat. Analyse soll diese Verhältnisse übersichtlicher gestalten. (Journ. physical Chem. 32. 1006—17. Fertilizer a. Fixed Nitrogen Investig. Bur. of Chem. and Soils U. S. Departm. of Agriculture.) FRANKENBURGER.

Yoshio Okayama, *Die beschleunigende Wirkung von Kupfer und Kupferoxyd auf die Reaktion $2H_2 + O_2 = 2H_2O$* . II. *Die Reduktion des Kupferoxyds*. (I. vgl. C. 1928. II. 6.) In der (I. c.) beschriebenen Apparatur wird die Red. des Kupferoxyds durch H_2 untersucht. Es wird die autokatalyt. Wrkg. des entstehenden Cu festgestellt. Die Red. scheint momentan vor sich zu gehen. Bei der gravimetr. Unters. wird eine Inkubationsperiode beobachtet, die, wie durch besondere Verss. sichergestellt wird, durch Adsorption des entstehenden W. vorgetäuscht ist. Daher ist die gravimetr. Unters., wie auch die Best. des gebildeten W. zur Verfolgung der Red. nicht geeignet. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 31. 93—94.) LESZYNSKI.

Yoshio Okayama, *Die beschleunigende Wirkung von Kupfer und Kupferoxyd auf die Reaktion $2H_2 + O_2 = 2H_2O$* . III. *Über die autokatalytische Wirkung im heterogenen System*. (II. vgl. vorst. Ref.) Die autokatalyt. Wrkg. bei heterogenen Rkk. kann entweder auf der Erleichterung der spezif. molekularen Umwandlung, oder aber auf der Beseitigung einer Behinderung der Keimbldg. beruhen. Im ersten Fall kann die Katalyse in beliebiger Entfernung von dem Gleichgewichtszustand, im zweiten Fall nur in dessen engerer Umgebung vor sich gehen. Damit ist ein Weg zur experimentellen Unters. des Mechanismus der Autokatalyse gegeben. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 31. 95.) LESZYNSKI.

E. A. Goodhue und H. L. Dunlap, *Die katalytische Wirkung von Neutralsalzen. Der Einfluß von normalen Alkalisulfaten auf Alkalibisulfate bei der Ketonspaltung von Acetessigsäureäthylester*. Vf. beschreiben einen App., der genaue Messungen der Geschwindigkeit von Rkk. bei hohen Temp. u. während langer Zeiträume mit Sub-

stanzen gestattet, die Gas entwickeln. In diesem App. wurde die Wrkg. von *K*- u. *Na*-Sulfat auf die entsprechenden sauren Sulfate bei der Hydrolyse des Acetessigesters bei Temp. von 80, 90 u. 95° studiert. Wie zu erwarten war, wächst bei der Hydrolyse des Esters mit reiner Säure die Rk.-Konstante mit der Zeit an, als der aktivere H durch die ansteigende Konz. des bei der Zers. des Esters gebildeten A. u. Acetons beeinflusst wird. Je größer die Konz. der Säure, desto größer ist die Änderung der Rk.-Konstante. Die Wrkg. des Neutralsalzes auf die Geschwindigkeit der Hydrolyse konnte durch Berechnung des Verhältnisses der Zeit, die zur Entwicklung von 75 u. 150 ccm CO₂ mit saurem Sulfat + neutralem Sulfat erforderlich ist, zu der Zeit, die die Bldg. der gleichen Menge CO₂ mit saurem Salz allein benötigt, gezeigt werden. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 1916—22. Rolla, Missouri, Univ.)

KINDSCHER.

C. Marie und P. Jacquet, *Über die hygroskopischen und katalytischen Eigenschaften von gelatinisiertem Elektrolytkupfer*. Vff. schlagen Cu in Ggw. von Gelatine elektrolyt. nieder; das Präparat enthält neben Cu u. Gelatine noch CuSO₄ u. W. Die rasch getrockneten Proben enthalten W., dessen Menge etwa dem doppelten der Formel CuSO₄ · 5 H₂O entspricht. Die Trocknungskurve dieser Proben an Luft entspricht etwa derjenigen der Gelatine; weitere Trocknung über H₂SO₄ u. im trocknen N₂-Strom bei 100° zeigt, daß das W. anscheinend z. T. aus der Verb. CuSO₄ · 5 H₂O, z. T. aus der Gelatine entweicht. Dem entsprechen umgekehrt Verss. über die Wasseraufnahme in feuchter Atmosphäre: Die Cu-haltige Gelatine verhält sich hierbei wie reine Gelatine. Die hygroskop. Eigg. der Präparate erklären ihre Tendenz, zu schrumpfen. Die Cu-Gelatine erweist sich als ein, dem reinen Elektrolyt Cu bedeutend überlegener Katalysator der Wasserbdg. aus H₂ + O₂; nur aus, bei 220° reduziertem CuO erhaltenes feinverteiltes Cu besitzt ähnliche katalyt. Wirksamkeit. Die Hygroskopizität sowie diese katalyt. Aktivität erweisen die große Porosität des in Ggw. von Gelatine erhaltenen Cu. (Compt. rend. Acad. Sciences 187. 41—43.)

FRANKENBURGER.

[russ.] **D. Mendelejew**, Grundzüge der Chemie. 9. Aufl. Bd. 2. Moskau und Leningrad: Staatsverlag 1928. (776 S.) Rbl. 9.—

A₁. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

A. Helfgott, *Über die Gesamtstrahlung der Metalle*. Ein auf empir. Wege gefundenes Gesetz für die Gesamtstrahlung der Metalle wird mitgeteilt. Die Gesamtstrahlung läßt sich durch $E_m = \sigma T^4 (1 - e^{-\alpha T})$ darstellen, wo α' eine charakterist. Materialkonst. ist (Atomaktivierungskonstante). Die angenehmeren Werte von α sind bei Ni: $1,65 \cdot 10^{-4}$, Ag $1,20 \cdot 10^{-4}$ (?), Mo $1,18 \cdot 10^{-4}$, Ta $1,31 \cdot 10^{-4}$, W $1,47 \cdot 10^{-4}$, Os $1,08 \cdot 10^{-4}$ (?) u. Pb $1,25 \cdot 10^{-4}$. Die LUMMERSche Gleichung ist als erste Annäherung im neuen Strahlungsgesetz enthalten. Es folgt dann eine theoret. Deutung des Gesetzes. In dem wärmestrahrenden Körper folgt der strahlende Anteil dem STEFAN-BOLTZMANN-Gesetz, dieser Anteil ist aber gleich dem Bruchteil der akt. Atome. Es ist wahrscheinlich, daß für das Maximum der Strahlungsintensität u. für das WIENSche Verschiebungsgesetz Gesetze bei reinen Metallen von demselben Typ bestehen wie für die Gesamtstrahlung. Die Atomaktivierungskonstante α hat die Bedeutung eines Temp.-Koeffizienten. Ihre Bedeutung wird sich wahrscheinlich auf alle physikal. u. chem. Prozesse erstrecken, die von der Temp. abhängen. (Ztschr. Physik 49. 555—86. Leningrad, Staatl. Glühl.-Fabr. „Svetlana“.)

WILKE.

R. A. Millikan, und **G. Harvey Cameron**, *Anzeichen für die kontinuierliche Entstehung der gewöhnlichen Elemente aus positiven und negativen Elektronen*. Vff. führen dafür Beweise an, daß die Bldg. der stabileren u. häufigeren Elemente wie He, O₂, Si u. Fe sich im Weltall aus positiven Elektronen (H-Kernen) u. negativen bevorzugt vollzieht: 1. Ballonverss. über den Absorptionskoeffizienten der durchdringenden kosm. Strahlung zeigen, daß diese einem gut definierten Wellenlängengebiet von etwa 100-fach höherer Frequenz als γ -Strahlung entspricht u. daß keine, zwischen diesen beiden Wellenlängengebieten liegende Strahlung die ird. Atmosphäre erreicht. 2. Verss. der Vff. (vgl. C. 1928. I. 1836) mit neuen sehr empfindlichen Elektroskopen auf tiefen kaliforn. Seen erlauben eine Auflösung der kosm. Strahlung in ein Banden- u. Liniensystem, deren kurzwelligster Anteil ein Durchdringungsvermögen von 200 Fuß W. \sim 18 Fuß Bleib esitzt. Dies spricht gegen eine Entstehung der Strahlung durch Bombardement von Atomen mit extrem beschleunigten Elektronen (150000 Kilovolt) u. läßt eher vermuten, daß sie durch definierte, kontinuierlich erfolgende Atomumwandlungen verursacht ist, deren Elementarprozesse weit höhere Energieumsetzungen darstellen

als die radioaktiven Erscheinungen. 3. Bei Anwendung der EINSTEINSchen Energie-Massenrelation $Mc^2 = E$ u. der DIRACschen Formeln für die Durchdringungsfähigkeit von Strahlungen, die durch Atomumwandlungen verursacht sind, zeigt es sich, daß nur bei der Bldg. von He, O, Si u. Fe aus H-Kernen bzw. der beiden letzteren Elemente aus He derart durchdringende Strahlungen zu entstehen vermögen. Ein „Verschwinden“ des H-Atoms durch Neutralisierung seines Kerns mit dem Elektron hätte noch energie-reichere Strahlung u. andersartige Ionisierungswrkg. zur Folge. Vff. führen die quantitativen Grundlagen näher aus, die auf die genannten Atomaufbauprozesse schließen lassen. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington 14. 445—50. California Inst. of Technology.)

FRANKENBURGER.

R. W. James, I. Waller und D. R. Hartree, *Untersuchung der Existenz von Nullpunktsenergie im Steinsalzgitter nach einer Röntgenstrahlenbeugungsmethode*. Innerhalb gewisser Grenzen der Frequenz läßt sich die Atomzerstreuungskurve eines Atoms für Röntgenstrahlung durch Anwendung des klass. Zerstreungsgesetzes auf die SCHRÖDINGERSche Ladungsverteilung berechnen. Vergleich der aus den SCHRÖDINGERSchen Verteilungen für die Na- u. Cl⁻-Ionen nach einer Approximationsmethode (vgl. HARTREE, C. 1928. I. 2345) berechneten Kurven mit den an NaCl bei verschiedenen Temp. beobachteten (vgl. JAMES u. FIRTH, C. 1928. I. 642) ergibt gute Übereinstimmung zwischen beiden, wenn der PLANCKsche Wert der Nullpunktsenergie angenommen wird. (Proceed. Roy. Soc., London Serie A 118. 334—50.) KRÜGER.

G. Borelius, C. H. Johansson und J. O. Linde, *Die Gitterstrukturumwandlung in metallischen Mischkristallen*. Durch frühere Arbeiten von JOHANSSON u. LINDE (C. 1927. I. 2708) war nachgewiesen worden, daß in den Mischkristallreihen Cu-Au, Cu-Pd in der Nähe der Zuss. Cu₃Au, CuAu, Cu₂Pd u. CuPd bei niederen Temp. eine geordnete Verteilung der Atome stabil ist, bei höheren eine ungeordnete Verteilung. Vff. untersuchten die Übergänge zwischen diesen Zuständen durch Aufnahme von Widerstandstemp. Diagramme. Sämtliche Beispiele zeigen eine deutliche Temperaturhysterese im Umwandlungsgebiet. Die Übergänge zwischen geordneten u. ungeordneten Zustände geschehen in den Konzentrationsgebieten um Cu₂Au, CuAu u. Cu₂Pd wahrscheinlich stetig. Nur bei CuPd scheint der Übergang nicht stetig zu verlaufen. Es zeigt sich, daß auch die Erscheinungen der Temperaturhysterese auf thermodynam. Grundlage behandelt werden können. (Ann. Physik [4] 86. 291—318. Stockholm, Techn. Hochschule.)

K. WOLF.

Mario A. da Silva, *Elektronen und positive Ionen im reinen Argon*. Im Anschluß an Messungen der Stromstärkekurven in Ar bei Gleichstrom (C. 1928. I. 3033) prüft Vf., ob die Vermutung richtig ist, daß als negative Elektrizitätsträger — auch bei Atm.-Druck — im völlig reinen Ar nur Elektronen auftreten. Zur Entscheidung wurden bei Durchgang von 42 period. sinoidalem Wechselstrom durch das Gas die bei verschiedenen Spannungen erfolgenden Aufladungen eines Elektrometers gemessen. Die Stromspannungskurven erweisen, daß als negativer Elektrizitätsträger auch bei Atm.-Druck fast ausschließlich Elektronen zugegen sind, wenigstens von einem Spannungsgefälle = 40 Volt/cm ab. Mittels der Methode läßt sich auch die Beweglichkeit der positiven Ionen bestimmen: sie beträgt 2,2 cm/sec. pro Volt/cm bei 760 mm u. 15°. (Compt. rend. Acad. Sciences 187. 32—35.)

FRANKENBURGER.

J. S. Rogers, *Die Beweglichkeiten der in Luft, Wasserstoff und Helium durch α -Strahlen erzeugten Ionen*. Vf. beschreibt eingehend die Apparatur u. Methodik zur Messung der Beweglichkeit von Gasionen, die sich in gereinigtem H₂, Luft u. He bei Bombardement mit α -Strahlen bilden. Besonders eingehend wird die Änderung der Beweglichkeit mit zunehmendem „Alter“ der Ionen studiert, die sich als Abnahme bemerkbar macht. Außerdem wird danach geforscht, ob sich in He doppelt positiv geladene Ionen bilden. Es läßt sich kein Anzeichen für das Vorhandensein derartiger Ionen auffinden. Die Alterungseinflüsse auf die Ionenbeweglichkeit sind deutlich nachzuweisen u. für die untersuchten 3 Gase von etwa der gleichen Größenordnung; vermutlich beruhen sie auf der Anlagerung neutraler Moll. an die Gasionen, Bldg. von „Hafenionen.“ Merkwürdigerweise findet Vf. gewisse Diskontinuitäten in der, mit zunehmender „Lebensdauer“ der Ionen erfolgenden Beweglichkeitsabnahme. (Philos. Magazine [7] 5. 881—903. Melbourne, Univ.)

FRANKENBURGER.

R. Ruysen, *Über die Ionisation bei der thermischen Zerlegung von Ozon*. Vf. untersuchte das Verhältnis zwischen Ionenbldg. u. Zahl reagierender Moll. während der therm. Zerlegung von O₃. 4 Tabellen bringen das Zahlenmaterial. Es zeigt sich, daß die therm. Zerlegung von O₃ bei 240° von der Bldg. positiver u. negativer Ionen be-

gleitet ist. Die Zerlegung von 10^{-6} bis 10^{-7} Mol. pro Sek. in einem Feld von ca. 845 V/cm liefert einen Ionisationsstrom von 10^{-11} bis 10^{-12} Amp. Der Ionisationsstrom ist der in der Sek. zerlegten Zahl von Moll. proportional. Die Zahl der gebildeten positiven u. negativen Ionen ist die gleiche. Die Zerlegungsrk. $2 O_3 \rightarrow 3 O_2$ erfolgt offenbar in zwei Perioden: 1. die Ionisationsperiode, Spaltung der Moll. in positive u. negative O-Ionen; 2. die Verbindungsperiode, die Ionen verbinden sich wieder zu neutralen O-Moll. (Natuurwetenschappelijk Tijdschr. 10. 101—06. Brüssel.) K. WOLF.

F. Schindelbauer, *Radioaktive Niederschläge auf Hochantennen*. Vf. setzt seine Verss. (Physikal. Ztschr. 23 [1922]. 36) über die Oberflächenladung eines geerdeten Leiters durch Ionisation der ihn umgebenden Luftteile fort. Zur Messung des durch den erdenden Draht fließenden Stromes wird die Ausgleichsmethode verwandt. Die aus den früheren Verss. gewonnene Erklärung, daß der Ausgleichstrom durch einen radioakt. Nd. auf der negativ geladenen Antenne bedingt ist, wird im wesentlichen bestätigt. Vf. zeigt, daß die durch Bodenatmung aus dem Erdboden austretende Emanation eine ausschlaggebende Rolle spielt. (Ausgleichsstromstärke wächst mit fallendem Luftdruck u. steigender Lufttemp.) Ebenfalls ist der Massenaustausch in den unteren Schichten von Einfluß, wie sich aus dem Vergleich mit Windgeschwindigkeit, Bevölkerung u. vertikalem Temp.-Gefälle in den untersten Luftschichten ergibt. (Physikal. Ztschr. 29. 479—87.) G. SCHMIDT.

Otto Holtzmann, *Untersuchungen über die Diffusion der Kathodenstrahlen von 100 Volt Geschwindigkeit in gasförmigen Medien*. Es werden die Ergebnisse einer experimentellen Unters. über die Wechseltwrgg. zwischen Kathodenstrahlen von 100 V Geschwindigkeit u. den Gasen N_2 , H_2 , He , Ne u. Ar mitgeteilt u. diskutiert. (Ann. Physik [4] 86. 214—40. Heidelberg, Univ.) K. WOLF.

J. Rud. Nielsen, *Ein alter Versuch über Zusammenstöße der zweiten Art*. Es wird an die Verss. von GOOCH u. HART (Science 42. 448 [1891]) erinnert, die feststellten, daß bei der Spektralanalyse mit Hilfe eines Bunsenbrenners die rote K-Doppellinie viel stärker wurde, wenn der Salzlsg. NaCl beigemischt wurde. Am stärksten zeigte sich die Erscheinung, wenn das Verhältnis von K:Na = 1:100 war. Die Erklärung wird durch Atomzusammenstöße zweiter Art gegeben. (Science 67. 651. Oklahoma, Univ.) BERLITZER.

K. Darwin, *Beispiele des Zeemaneffektes bei mittleren magnetischen Feldstärken*. Anwendung der Formel von C. G. DARWIN (C. 1927. II. 1669) auf die $s-p$ - u. $p-d$ -Doublets u. die $s-p$ -Triplets. Mathemat. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie A. 118. 264—85.) KRÜGER.

Gerhard Herzberg, *Über die Struktur der negativen Stickstoffbanden*. Bei der Unters. der negativen Stickstoffbanden gelang es, die einzelnen Bandengruppen $\Delta n = \text{konst.}$, bis zu ihrem theoret. geforderten, bisher noch nicht beobachteten Umkehrpunkt u. in einigen Fällen sogar darüber hinaus zu verfolgen. Das Wesen dieses Umkehrpunktes wird diskutiert. Das erweiterte Kantenschema der negativen Banden wird gegeben. Daran anschließend werden die Kurven der Kernschwingungsfrequenzen von Anfangs- u. Endzustand, sowie die Frage der Dissoziationsspannung von N_2^+ behandelt. In Analogie zu den Cyanbanden treten auch Schwanzbanden der negativen Stickstoffbanden auf, die wie die ersteren nach Rot abgeschattiert sind. Durch das Auftreten der Schwanzbanden wird es wahrscheinlich gemacht, daß bei hohen Elektronengeschwindigkeiten eine Dissoziation von N_2^+ in einem Elementarakt erfolgen kann. Es zeigt sich ferner, daß die Störungen der Feinstruktur bei höheren Gliedern einer Bandengruppe so groß werden können, daß eine Aufspaltung der Bandenkanten beobachtet wird. Diese Störungen scheinen außerdem period. wiederzukehren. 3 Tabellen bringen das Zahlenmaterial. (Ann. Physik [4] 86. 189—213. Darmstadt, Techn. Hochschule.) K. WOLF.

Gerhard Zwiebler, *Spektralphotometrische Untersuchungen über die Energie- u. Helligkeitsverteilung in dem Querschnitt der positiven Säule in Neon und Helium*. Zur Lsg. der Frage nach der Energie- u. Helligkeitsverteilung wurde die Methode von KURLBAUM u. GÜNTHER-SCHULZE angewandt. Die Strahlungsenergie der positiven Säule nimmt von der Mitte zum Rande hin ab. Die prozentuale Energieabnahme ist im Durchschnitt um so größer, je größer die Energie der betreffenden Spektrallinie in der Mitte ist. Die prozentuale Energieabnahme nimmt bei gleicher Stromstärke weniger als proportional anfangs mit dem Druck zu, bei weiterem Wachsen des Drucks scheint sie sich asymptot. einem Endwert zu nähern. Die prozentuale Energieabnahme wird bei gleichem Druck mit wachsender Stromstärke kleiner, besonders zugunsten des

Randgebietes. Die Intensität der einzelnen Spektrallinien nimmt im Durchschnitt mehr als proportional mit der Stromstärke zu. 12 Tabellen u. 35 Abb. (Ann. Physik [4] 86. 241—90. Berlin, Techn. Hochschule.) K. WOLF.

Nathan Robinson, *Über Absorptionsversuche in angeregtem Wasserstoff*. Nach der Methode von MEISSNER (vgl. MEISSNER u. GRAFFUNDER, C. 1928. I. 1495) wurden mit Hilfe von phasengesteuerten, schnellen, gedämpften elektr. Schwingungen als Anregung u. HOLTZschen Ventilröhren als Gleichrichter die Absorptionsverhältnisse in angeregtem H_2 untersucht. Als obere Grenze für die Dauer des für die Absorption von H_2 maßgebenden Zustands ergab sich 10^{-6} sec. (Ztschr. Physik 49. 137—45. Prag, Physik. Inst. d. Dtsch. Univ.) LESZYNSKI.

William F. Meggers, *Multiplets im Co II-Spektrum*. (Vgl. C. 1927. II. 1669.) Bei einer Neumessung des CoII-Spektrums mit Unterwasserfunken zwischen 2150 u. 5000 Å werden sowohl Linien gefunden, die mit gleicher Intensität im Bogenspektrum auftreten, wie auch solche mit wesentlich geringerer Intensität im Bogenspektrum. Zur ersten Klasse gehören vor allem 3 Gruppen: 2249—2449 Å = $^5F'$ — $^5(D', F, G')$, 2192—2339 Å = 3D — $^3(P, D', F)$ u. 3553—3621 Å = 3D — $^5(D', F)$. Die gefundenen Linien sind tabellar. zusammengestellt. Sie werden mit den entsprechenden Linien des Sonnenspektrums verglichen. (Journ. Washington Acad. Sciences 18. 325—30. Washington, Bureau of Standards.) R. K. MÜLLER.

M. Ponte, *Über die Absorption des angeregten Quecksilberdampfes und die Selbstumkehr der grünen Linie und ihrer Satelliten*. Messungen der opt. Absorption bestimmter, im Sichtbaren liegender Linien des Hg-Bogens durch Hg-Dampf, der durch elektr. Schwingungen von 5 m Länge im Vakuum zur Strahlungsemission angeregt wird. Auflösung mittels Lummerplatte. Es wird die differenzierte Absorption des Kerns u. der Satelliten der grünen Linie sowie einiger anderer Linien des Hg-Spektrums bestimmt u. daraus geschlossen, daß einzelne dieser Linien im n. Bogen erheblicher Selbstumkehr unterliegen müssen. (Compt. rend. Acad. Sciences 187. 37—39.) FRBU.

Henryk Niewodniczański, *Zur Kenntnis der Fluoreszenz des Quecksilberdampfes*. (Vgl. C. 1927. I. 982.) Vf. sucht mit negativem Resultat die Emission der Linie 1849 Å in der Fluoreszenz des Hg-Dampfes. Das Spektrum der Fluoreszenz wird bei Al-Funkenanregung u. Überhitzung des Hg-Dampfes auf 246—910° untersucht. Die kontinuierliche Bande mit dem Intensitätsmaximum bei etwa λ 3300 Å zeigt einen wesentlich anderen Verlauf der Intensität als die anderen Banden. Mit Ausnahme der Bande mit der langwelligen Grenze bei λ 2349 Å werden bei Ggw. von H_2 im Fluoreszenzspektrum alle Linien u. Banden schwächer. Zur Deutung der Ergebnisse nimmt Vf. unelast. Zusammenstöße der Hg-Atome in den Zuständen 2^3P_1 u. 2^3P_0 mit H_2 -Moll. an, durch die die Dissoziation dieser Moll. verursacht wird. Es wird ferner im gesätt. Dampf die Fluoreszenzbande mit der langwelligen Grenze bei 2349 Å untersucht; ihre Intensitätsverminderung mit steigender Dampfdichte wird auf Grund der Absorptionsaufnahmen durch die steigende Bandenabsorption gedeutet. (Ztschr. Physik 49. 59—72. Wilna, Physikal. Inst. d. Univ.) LESZYNSKI.

Jay W. Woodrow, *Das ultraviolette Absorptionsspektrum von Lebertran*. Vf. mißt mittels lichtelectr. Methode spektrophotometr. das Ultraviolett-Absorptionsspektrum des Lebertrons zwischen 255 u. 300 $\mu\mu$. Al-Zelle mit Ag-Anode, Luftfüllung von optimalem Ionisierungsdruck, Quadrantelektrometer, Quarzprismenspektrograph, Mo-Funkenstrecke als Lichtquelle. Absorptionszelle: 0,04 mm Schicht zwischen 2 planparallelen Quarzplatten. Für $\lambda > 250 \mu\mu$ zeigt sich völlige Absorption; für $\lambda > 290 \mu\mu$ ist die Methode von geringer Genauigkeit. In der Nähe von 320 $\mu\mu$ scheintstarke Absorption vorzuliegen; ferner treten 3 Absorptionsmaxima bei 270, 280 u. 290 $\mu\mu$ auf; letztere scheinen mit den Absorptionsbanden des Ergosterins ident. zu sein. Die Extinktion deutet auf relativ geringen Geh. des Lebertrons an Ergosterin hin. (Philos. Magazine [7] 5. 944—46. Oxford, Univ.) FRANKENBURGER.

P. Daure, *Untersuchung der bei der molekularen Diffusion des Lichts durch Flüssigkeiten (Raman-Effekt) beobachteten Sekundärstrahlungen*. Die Sekundärlinien des RAMAN-Effektes (vgl. C. 1928. II. 523), die durch eine Primärlinie von der Frequenz N angeregt werden, lassen sich mit Hilfe einer für jede Fl. charakterist. Konstanten n_p („Molekularfrequenz“) berechnen gleich $N - n_p$. Im Spektrum eines Bzl.-Toluolgemisches überlagern sich die Spektren der Komponenten u. zwar sind einige Linien ganz verschieden verschoben, andere zeigen gegenüber dem ursprünglichen Bzl.- bzw. Toluolspektrum gleiche oder fast gleiche Verschiebung. Bei Linien gleicher Verschiebung ist auch die Polarisation gleich. Die Intensität der Sekundärlinien scheint nur von der

der Primärlinien u. der molekularen D. abzuhängen. Es werden tabellar. die gefundenen Sekundärlinien in Bzl., Toluol, A. Ä., u. wss. Lsgg. von NH_4NO_3 u. CaCl_2 gegeben. (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 1833—35.) R. K. MÜLLER.

Erich Tiede, Max Thimann und Karl Senses, *Über phosphoreszenzfähiges, durch Silicium aktiviertes Aluminiumnitrid*. Den Vff. ist es gelungen, phosphoreszierendes Aluminiumnitrid zu gewinnen. Dieses ist in Analogie zum leuchtenden C-haltigen Bornitrid (C. 1925. II. 1658) durch Silicium aktivierbar u. zwar nur durch dieses. Von den Darst.-Verf. für das nötige ungefärbte AlN werden zwei angegeben: a) Erhitzen von reinem Al (Veral des Handels) in einer Rinne aus Molybdänblech im Ni-Rohr im NH_3 -Strom im Silitofen bei 1300° unter Zugabe von fein verteilter Kieselsäure (Elmosil). Eine deutlich wahrnehmbare bläuliche Phosphoreszenz wird optimal bei 0,5% Si (bezogen auf Al-Metall), u. hält an bis zur Dunkelfärbung des Nitrids. Ein Geh. von 10% SiO_2 im Ausgangs-Al führt im $\text{N}_2\text{-H}_2$ -Gemisch bei 1300° zum maximal leuchtenden Phosphor. b) Das zweite, neue Verf. ist eine Übertragung der Borstickstoffherst. nach MARTIUS-MEYER auf AlCl_3 . Die aus sublimiertem schneeweißem AlCl_3 mit NH_3 entstehende Additionsverb. $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ wird geschmolzen u. wieder erwärmt, wobei sie NH_3 verliert; die schließlich erhaltene, bei 400° unzers. sd. Verb. $\text{AlCl}_3 \cdot \text{NH}_3$ wird im N_2 -Strom auf eine über 1000° erhitze Wolframspirale geleitet, wobei sie sich in das Nitrid umsetzt. Läßt man den N_2 durch SiCl_4 durchperlen, so enthält das Nitrid Si eingelagert u. die Präparate zeigen schöne blaue Phosphoreszenz. — Der neue Phosphor wird durch sehr kurzweilige Strahlen unterhalb $300\text{ m}\mu$ in mehreren Intervallen erregt, die Emission liegt hauptsächlich im blauen Gebiet; wie beim BN-C-Phosphor treten drei Banden auf. Die Abklingungsdauer beträgt mehrere Stdn. Bester Erregungsquell ist das Licht des Eisenbogens, dann die Hg-Lampe; durch Kathodenstrahlen wird tiefblaue Lumineszenz erregt, Röntgenstrahlen u. schwache Ra-Präparate zeigen keinen Effekt. Bei -180° wird die Hauptmenge des erregenden Lichtes aufgespart, über 100° leuchtet der Phosphor rasch aus. Besonders hochgeglühte kaum phosphoreszierende Präparate von geringem Si-Geh. färben sich im Eisenlicht grün, im Dunkeln geht die Farbe wieder zurück. Dieser Fall von *Phototropie* erklärt Literaturangaben über grüngesärbtes AlN. — Während beim Borstickstoff, der Graphittypus besitzt, der zum Leuchten notwendige C auch von Graphitstruktur angenommen werden muß, muß für das im Diamanttypus auftretende AlN das diamantartige kristallisierende Si als Phosphoreszenzerreger eingelagert werden. In diesen beiden Phosphoren liegt offenbar eine schon im nichtmetall. Charakter der aktivierenden Stoffe begründete andersartige Klasse von *Phosphoren* als in den die Erreger in ganz anderen Größenordnungen enthaltenden Sulfidphosphoren vor. Hier ist die Ähnlichkeit des *Kristallbaus* von großer Bedeutung. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 1568—73. Berlin, Univ., Chem. Inst.) BLOCH.

A. Blanc, *Der photoelektrische Strom in Abhängigkeit vom Feld in Luft bei gewöhnlichem Druck*. Die Kurve des photoelektr. Stromes in Luft in Abhängigkeit vom Feld zeigt bei gewöhnlichem Druck im Widerspruch mit der Formel von THOMSON keine Sättigung; es gibt nur ein flacheres Kurvenstück, auf das vor dem Punkt, an dem Stoßionisation einsetzt, ein neuer Anstieg folgt. Es wird die photoelektr. Empfindlichkeit von Al, Zn, Sn, Cu, Hg, Pb, Fe, Ag, Au u. Pt mit Hg-Licht untersucht, wobei das Licht dauernd mit einer photoelektr. SERPI-Zelle kontrolliert wird. Das Stromstärkeverhältnis ist bei gleichen Metallen von der Feldstärke unabhängig, bei 2 verschiedenen Metallen hängt die Kurve von deren Natur ab. Mit wachsendem Feld erhalten immer mehr Elektronen die nötige Energie, um ein oder mehrere Gasmoll. zu ionisieren. Von welcher Feldstärke ab Ionisation bewirkt wird, hängt von der Anfangsenergie der Elektronen ab. Da die Kurve der Verteilung der Elektronen nach ihrer Anfangsenergie bei verschiedenen Metallen verschieden ist, muß es auch die Kurve der photoelektr. Stromstärken in Abhängigkeit vom Feld sein. (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 1835—37.) R. K. MÜLLER.

R. C. Johnson, *Spectra*. London: Methuen 1928. (104 S.) 8°. (Monographs on physical subjects). 2 s. 6 d. net.

Jean Lecomte, *Le Spectre infrarouge*. Recueil des conférences. Rapports de documentation sur la physique. Paris: Les Presses Universitaires de France 1928. (468 S.) Cart.: 80 fr.

A₂. Elektrochemie. Thermochemie.

Emmanuel Dubois, *Über den Voltaeffekt*. (Vgl. C. 1927. II. 1672.) Zwischen einer spiraligen Drahtelektrode, die vorher elektr. im Vakuum hoch geheizt wurde

(wodurch alle Verunreinigungen, besonders Wasserdampf, entfernt werden), u. einer in deren Innerem beweglichen zylindr. Metallelektrode wird der Voltaeffekt untersucht. Wenn nun Wasserdampf eingeführt wird, wird dieser vor allem an der Spirale absorbiert; die dadurch bewirkte Veränderung im Voltaeffekt gestattet eine qualitative Best. der Einw. des Wasserdampfes auf das Metall. Die meisten Metalle werden durch Eintauchen in Wasserdampf elektropositiver, so Fe, Ni, Mo, Al, Cu, während die Edelmetalle keine merkliche Veränderung im Voltaeffekt zeigen. Es ergibt sich, daß der Wasserdampf bei früheren Messungen des Voltaeffekts oft Fehler verursacht haben muß. (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 1832—33.)

R. K. MÜLLER.

Shigeharn Sekine, *Beobachtungen an der Wasserstoffelektrode*. Vf. beschreibt die an Pd- u. Pt-Elektroden beobachteten Überspannungserscheinungen. Die beschriebenen Verss. erinnern an Erscheinungen, wie sie bei der Passivierung von Metallelektroden mehrfach beobachtet wurden. Die für den period. verlaufenden Vorgang mitgeteilte Erklärung beruht auf der Annahme eines zu- u. abnehmenden Sauerstoffbelags, der den Zutritt des H_2 zum Pt entsprechend verhindert. (Ztschr. Elektrochem. 34. 250—53. Berlin, Techn. Hochschule.)

K. WOLF.

Erich Müller und S. Tanaka, *Über die pulsierende elektrolytische Oxydation der Ameisensäure*. (Vgl. C. 1927. II. 386; C. 1928. I. 1622.) Es zeigt sich, daß die elektrolyt. Oxydation der Ameisensäure in zwei Stufen, über ein Zwischenprod. verläuft, das an der Anode festgehalten u. in dem Maße weiteroxydiert wird, wie es in adsorbierten H_2 u. in CO_2 zerfällt. Die überraschende Erscheinung, daß die Elektrode in der Ameisensäure das H_2 -Potential erst nach anod. Polarisation annimmt, hat ihren Grund darin, daß der H_2 der Ameisensäure erst nach Trennung von dem Ameisensäuremol. sein Potential zur Geltung bringt. Im einzelnen werden die Erscheinungen mit Hilfe der Elektronentheorie zu deuten versucht. (Ztschr. Elektrochem. 34. 256—64. Dresden, Techn. Hochschule.)

K. WOLF.

G. Devoto, *Das theoretische Potential der Erdalkalimetalle*. (Vgl. C. 1928. I. 1367.) Bemerkungen gegenüber der Kritik von DROSSBACH (C. 1928. II. 626). Die vom Vf. angegebenen Berechnungen beziehen sich auf die „Standardpotentiale“ nach LEWIS u. RANDALL, nicht auf die „Normalpotentiale“, wie in der Zusammenfassung irrtümlich angegeben ist. Die von ROTH u. CHALL (C. 1928. I. 2361) durchgeführten Präzisionsmessungen verändern die früher angegebenen Werte des Ca-Potentials äußerst wenig; Ca 2,888 V aus $Ca(OH)_2$, 2,903 V aus Calcit, Mittel 2,895 Volt. (Ztschr. Elektrochem. 34. 326—27. Milano, Univ., Istit. di Chim. Ind.)

BLOCH.

Russell Sturgis Bartlett, *Der Widerstand zerstäubter dünner Schichten*. Vf. untersucht den elektr. Widerstand, den durch Kathodenzerstäubung gewonnene dünne metall. Schichten, vor allem Au-Häutchen, mit der Zeit ihrer Alterung, mit wachsender Dicke, je nach der Temp. Behandlung u. ihrem Gasgeh. besitzen. Auch Pt, Pd, Cu, Ag, Bi u. Te-Schichten werden untersucht. Die Alterungseffekte hängen von der Temp. ab, bis zu der die Schichten erwärmt werden. Der Widerstand sinkt allmählich auf einen Minimalwert, um mit steigender Temp. wieder zuzunehmen. Auch die Änderung des Temp.-Koeffizienten des Widerstands mit steigendem Alterungsgrad u. steigender Temp. wird verfolgt. Die auftretenden Änderungen lassen sich auf 3 Faktoren zurückführen: 1. Okkludierte Gase verursachen anfangs hohen spezif. Widerstand, dessen Abnahme wird teilweise durch Entgasung bewirkt. Die Abhängigkeit des spezif. Widerstands von der Dicke der Häutchen wird durch ihre körnige, inhomogene Struktur hervorgerufen; so erklärt sich auch die Widerstandsabnahme beim Altern besonders dünner Filme. Gewisse, durch ungleiche Ausdehnungskoeffizienten des Films u. seiner Unterlage bewirkte Spannungen führen zur Öffnung u. Schließung von Rissen bei Temp.-Änderungen im Film u. ergaben niedrige oder negative Temp.-Koeffizienten des Widerstands sowie andere individuelle Effekte. Vf. führt für diesen Einfluß verschiedener Faktoren experimentelle Belege aus eigenen sowie von anderer Seite angeführten Unterss. an u. weist auf den erheblichen Einfluß hin, den die Bildungsweise der Schicht auf ihre elektr. Eig. besitzt. (Philos. Magazine [7] 5. 848—59. Yale.)

FRBU.

A. L. Robinson, *Die Löslichkeit von Kaliumbromid in Aceton und deren Beziehung zur Theorie der interionischen Attraktion*. Vf. weist auf die DEBYE-HÜCKELSche Theorie hin, welche den Aktivitätskoeffizienten eines Ions als Funktion seiner Valenz, der DE. der Lsg. u. seiner Konz. c angibt, wobei noch die absol. Temp., die Elementarladung N , die Gaskonstante R u. die LOSCHMIDTSche Zahl N in die Gleichung eingehen. Diese Theorie kann durch Messung der Siedepunkts- u. Gefrierpunktsanomalien sowie der Löslichkeiten überprüft werden, die ein schwer l. Salz in reinem W. einerseits, in Ggw.

fremder Ionen (Neutralsalze) andererseits besitzt. Um diese Beziehung zu prüfen, untersucht Vf. die Löslichkeit von *KBr* in reinem *W.* einerseits, in *Aceton* andererseits, da dessen DE. erheblich von der des *W.* abweicht. Es wird die Reinigung der Reagentien u. Ausführung der Löslichkeitsbest. beschrieben, als Zusatzsalze werden *NaJ*, *KJ*, *BaJ₂*, *BaBr₂* zugefügt. Die bei Zusatz dieser Salze auftretende starke Löslichkeitserhöhung des *KBr* entspricht den Voraussagen der DEBYE-HÜCKELschen Theorie, die Absolutdifferenzen der Löslichkeit in *W.* u. *Ä.* beruhen auf der Verschiedenheit der DE. der Lsgg. in diesen Fl. (Journ. physical Chem. 32. 1089—93. Pittsburgh, Univ.)

FRANKENBURGER.

I. M. Kolthoff und Wouter Bosch, *Der Einfluß von Neutralsalzen auf Säure-Salzgleichgewichte*. III. Die zweite Dissoziationskonstante der Kohlensäure und der Einfluß von Salzen auf die Aktivität der Wasserstoffionen in einem Carbonat-Dicarbonatgemisch. (II. vgl. C. 1928. II. 329.) Die bisherigen Werte von K_2 schwanken zwischen 4,3 u. $6,2 \times 10^{-11}$. Die Vf. messen p_H in Na_2CO_3 - $NaHCO_3$ -Gemischen bei 18° bis zu 0,015-n. herunter, u. wenden im Näherungsvers. die strenge DEBYE-HÜCKELsche Formel an unter Berücksichtigung der Hydrolyse des Carbonats. Sie finden $p K_2 = 10,32 \pm 0,03$, oder korrigiert für die Aktivität der *H*⁻-Ionen 10,357; K_2' (18°) = $4,4 \times 10^{-11}$ ($\pm 0,3$). — Dann werden Neutralsalze in 0,1 bis 0,5 Normalität zugesetzt. *J*⁻, *Br*⁻, *Cl*⁻ wirken gleichstark, *Li*⁺ stärker als *Na*⁺, dies stärker als *K*⁺. *Na*⁺ in *NaCl* wirkt stärker als in Na_2CO_3 - $NaHCO_3$ bei gleicher Ionenkonz.; der Salzeffekt scheint also von der Wertigkeit der Anionen abzuhängen. Der Einfluß der Neutralsalze kann nach der DEBYE-HÜCKELschen Formel nicht quantitativ berechnet werden. Er scheint von der Größe der Ionen der schwachen Säure abzuhängen. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 47. 819—25. Minneapolis, Univ. of Minnesota.)

W. A. ROTH.

I. M. Kolthoff und Wouter Bosch, *Der Einfluß von Neutralsalzen auf Säure-Salzgleichgewichte*. IV. Die dritte und vierte Dissoziationskonstante von Pyrophosphorsäure und der Einfluß von Neutralsalzen auf die Aktivität der Wasserstoffionen in einem drei- bis vierwertigen bzw. in einem zwei- bis dreiwertigen Pyrophosphatgemisch. (III. vgl. vorst. Ref.) Je höher die Wertigkeit der Säureionen ist, desto größer ist der Unterschied im Dissoziationsgrad nach ARRHENIUS u. nach der modernen Auffassung. Zugleich steigt der Einfluß von Neutralsalzen. Die bisherigen Berechnungen von K_3 u. K_4 der Pyrophosphorsäure sind irrig. — Die Lsgg. werden schnell in verschiedenen Verdünnungen gemessen, da die Hydrolyse von Pyrophosphat zu Orthophosphat sonst stört. Unter 0,008-n. konnte nicht sicher gemessen werden. Korrigiert für die Aktivität der *H*⁻-Ionen ergibt sich für 18° $K_4' = 4,06 \times 10^{-10}$ ($p K_4' = 9,391$); $K_3' = 2,1 \times 10^{-7}$ ($p K_3' = 6,679$). — Die Neutralsalzwirkg. ist enorm: Zusatz von 0,1-n. *KCl* erniedrigt p_H um eine Einheit, ebenso wirken *KBr* u. *KJ*; *LiCl* wirkt doppelt so stark. Der Kationeneffekt (*Li*⁺ > *Na*⁺ > *K*⁺) läßt sich durch DEBYE-HÜCKELsche Kräfte zwischen den Ionen nicht erklären. Der große Einfluß von *Li*-Salz läßt sich analyt. zur Prüfung von Natriumpyrophosphat auf Reinheit u. bei der Titration von Pyrophosphorsäure als einwertige Säure verwenden. — In 2—3-wertigen Pyrophosphatgemischen ist die Neutralsalzwirkg. kleiner (*Cl*⁻ = *Br*⁻ = *J*⁻; *K*⁺ < *Na*⁺ < *Li*⁺). Die Größe der *KCl*- u. *NaCl*-Ionen läßt sich nach DEBYE-HÜCKEL berechnen: *KCl* = $3,7 \times 10^{-8}$ cm, *NaCl* = $2,3 \times 10^{-8}$ cm, ganz ähnlich wie HÜCKEL angibt, während die Rechnung für *LiCl* versagt. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 47. 826—33. Minneapolis, Univ. of Minnesota.)

W. A. ROTH.

Paule Collet und Francis Birch, *Der Paramagnetismus des Eisens im Kaliumferricyanid*. Vf. benutzen die Methode der magnet. Anziehung im inhomogenen Feld zur therm. Analyse der Suszeptibilität u. des atomaren Magnetismus des *Fe* im $K_3Fe(CN)_6$. Die Temp. wird von 0 bis 250° variiert. Es ergibt $n = 11,95$ Magnetonen. Bei —80° ausgeführte Messungen ergeben den von anderen Autoren für dieses Temp.-Gebiet gefundenen Wert von $n = 13$. Im $K_3Fe(CN)_6$ scheint also im Gebiet von 0—200° ein Träger von 12, im tieferen Temp.-Gebiet anscheinend ein solcher von 13 Magnetonen vorhanden zu sein. (Compt. rend. Acad. Sciences 187. 35—36.)

FRANKENBURGER.

R. C. Cantelo, *Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik in der Chemie*. Vf. drückt den 2. Hauptsatz in der Form aus: „Wärme kann nie ohne Kompensation in Arbeit verwandelt werden“; ferner wird betont, daß Ausnutzung von Wärme ohne Temp.-Gefälle nicht möglich ist u. daß der Inhalt unseres Universums an freier Energie ständig abnimmt. Im Anschluß hieran werden die Differentialgleichungen für den Zusammenhang zwischen freier Energie, Entropie, Wärme u. Temp. entwickelt u. abgeleitet. Für chem. Prozesse lassen sich hieraus ableiten: Das Massenwirkungsgesetz, die Phasen-

regel, die Gleichungen für die kolligativen Eig. von Fl., die CLAUSIUS-CLAPEYRONsche Gleichung, die VAN'T HOFFsche Isotherme u. Isochore, die elektromotor. Kräfte chem. Zellen, die Temp.-Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten; die „Flüchtigkeits-“ u. Aktivitätsbeziehungen u. endlich die freien Bildungsenergien. (Journ. physical Chem. 32. 982—89. Cincinnati Univ., Ohio.) FRANKENBURGER.

Arthur W. Davidson, *Ein bedeutsamer Fehler bei der Ableitung der Gefrierpunkts- und Siedepunktgesetze für verdünnte Lösungen*. Vf. weist in eingehender Diskussion daraufhin, daß bei gewissen neueren, in der engl. u. amerikan. Literatur gegebenen thermodynam. Ableitungen der VAN'T HOFFschen Gleichungen für Gefrierpunkts-erniedrigung bzw. Siedepunktserhöhung von verd. Lsgg. an Hand von Kreisprozessen gewisse Fehler beim Einsetzen der Wärmetönungen gemacht werden, welche bei den Einzelschritten dieser Kreisprozesse auftreten. Es wird die korrekte Form für derartige Ableitungen gegeben u. gezeigt, wie eine entsprechende Methode die Ableitung einer Näherungsgleichung für die Gefrierpunkts-erniedrigung idealer Lsgg. ermöglicht. (Journ. physical Chem. 32. 1080—85. Lawrence, Kansas, Univ. of Kansas.) FRBU.

J.-E. Verschaffelt, *Die Verdampfungswärme beim absoluten Nullpunkt*. Polemik gegen v. KOLOSSOWSKY (C. 1928. I. 306), der bewiesen zu haben glaubt, daß die Verdampfungswärme beim absol. Nullpunkt gleich Null wird. Weder experimentelle Hinweise, noch irgendwelche Formeln, wenn sie richtig angewendet werden, sprechen dafür. (Journ. Chim. physique 25. 408—09.) W. A. ROTH.

H. J. Maybrey, *Thermische Leitfähigkeiten einiger Leichtmetalllegierungen*. Nach Besprechung der Unters.-Apparatur werden die Resultate mitgeteilt. Der App. wurde mit elektrolyt. Cu, Al (mit 0,24% Fe, 0,19% Si u. einer Spur Cu) u. Mg (mit 0,031% Si, 0,014% Fe u. Al u. 0,012% Cu) geeicht. Die mit dem App. erhaltene Zahl ist dabei nur geringfügig kleiner als die richtige. In Tabellenform werden dann die Leitfähigkeiten bei 100°, 250° u. 350° angegeben. Sie betragen entsprechend für eine Legierung mit 3% Cu u. 97% Mg: 0,35, 0,36 u. 0,35. 13% Cu u. 87% Mg: 0,31, 0,32 u. 0,325. 6% Al u. 94% Mg: 0,180, 0,180 u. 0,185. 11% Al u. 89% Mg: 0,210, 0,220 u. 0,225. 1% Cu u. 99% Mg: 0,305, 0,295 u. 0,310. Y-Legierung 0,375, 0,375 u. 0,380. (Metal Ind. [London] 33. 5—6.) WILKE.

K. Bunte und A. Steding, *Über den Einfluß der Wärmeeinstrahlung auf die Entzündungsgeschwindigkeit der Gase*. Zwecks Beobachtung des Einflusses der fast bei jeder techn. Anwendung der Gasverbrennung stattfindenden Wärmezufuhr durch Rückstrahlung aus der Außenflamme u. Unters. der Wrkg. der Rückstrahlung aus dem umgebenden Raum ermittelten Vf. zunächst die Änderung der Entzündungsgeschwindigkeit verschiedener Gase bei Verbrennung in gespaltener Flamme u. Wärmezuführung zum Innenkegel von außen bzw. Verminderung des Wärmegefälles für die Abstrahlung. Durch Erzeugung der Innenflamme in einem hochoberhitzten Raum fiel die Wrkg. der sekundären Verbrennung fort, da das am Innenkegel gebildete Wassergas nur den Kegel umgibt, ohne selbst zu verbrennen. Die zur Best. der Entzündungsgeschwindigkeit gewählte dynam. Methode nach UBBELOHDE u. DE CASTRO, die auch DOMMER, KOELLIKER, ANWANDTER u. HOFSSÄSS benutzten, grundsätzlich in der gleichen Anordnung wie bei HOFSSÄSS, sowie die Art u. Genauigkeit der ausgeführten Messungen wird beschrieben. Bestimmt wurden die Entzündungsgeschwindigkeiten der reinen Gase H₂, CO u. CH₄, sowie der techn. Gasgemische Wassergas, Generatorgas, hochwertiges Steinkohlengas u. Karlsruher Stadtgas. Die erzielten Ergebnisse sind in Zahlentafeln u. graph. wiedergegeben. Zusammenfassung. Während gemäß den Unters. von HOFSSÄSS u. DOMMER die Vorwärmung des Gasluftgemisches bei allen Gasen die Entzündungsgeschwindigkeit stark beeinflusst, wird auf diese u. damit auf die Flammgestaltung nur bei H₂ eine Wrkg. durch die Temp. des Raumes ausgeübt, in welchem die Primärverbrennung vor sich geht, bei den anderen reinen Gasen war eine solche nicht feststellbar. Nur bei Gasgemischen mit H₂ als wesentlichem Bestandteil tritt überhaupt eine Erhöhung der Entzündungsgeschwindigkeit ein, die aber dem Geh. an H₂ nicht proportional ist. Die Erhöhung der Entzündungsgeschwindigkeit durch Vorwärmung des Gasluftgemisches ergibt sich zwanglos aus der Abhängigkeit der Fortpflanzung der Entzündung vom Wärmeverbrauch des Gasluftgemisches bis zur Erreichung der Zündtemp. Die Einflußlosigkeit der Temp. des umgebenden Raumes bei CO u. CH₄ zeigt, daß sich bei diesen die Temp. des dem Innenkegel sich nähernden Gasluftgemisches nicht ausschlaggebend erhöht. Das abweichende Verh. von H₂ wird durch seine infolge des metallähnlichen Charakters erheblich höhere

Wärmeleitfähigkeit zu erklären versucht. (Gas- u. Wasserfach 71. 673—77. 701—05. 731—34. Karlsruhe i. B., Gasinstitut.)

WOLFFRAM.

Siegfried Boström, *Beiträge zur Thermochemie des Kautschuks*. Die Arbeit soll als erste auf einem neuen Gebiet noch keine Präzisionsresultate liefern. Vf. benutzt ein Zwillingscalorimeter: zwei Weinholdbecher in einem, event. geheizten Mantel mit Deckeltopf; Temp.-Messung mit 36 verschiedenen langen Fe-Konstantanelementen, die halbkreisförmig angeordnet sind; Eichung elektr. — Die *Bewertung von Füllstoffen*, auf deren Oberflächenentw. es hauptsächlich ankommt, versucht Vf. *calorimetr.* mit Bzl. Die Reihenfolge der „verstärkenden“ Wrkg. der *Russe* u. der Benetzungswärme in Bzl. ist die gleiche, doch ergibt die Benetzungswärme zu große Unterschiede, da die Feinheit der Teilchen beim Mischen mit Kautschuk nicht voll ausgenutzt werden kann. Die Quellungswärme von reinem Kautschuk u. von mit Ruß versetztem Kautschuk in Bzl. wird gemessen. Dabei findet Wärmebindung statt; es wird die Wärmetönung beim Mischen von Ruß u. Kautschuk (Adhäsionswärme) berechnet, die bei amerikan. Gasruß 2—3-mal größer ist als bei Ölrüß, entsprechend der besseren Füllwrkg. des Gasrußes. — Der *Jouleeffekt* beim *Kautschuk* (vgl. z. B. HOCK, C. 1924. II. 1746) wird thermodynam. diskutiert. Die Dehnungsarbeit wird mechan. gemessen; calorimetr. ließ sich die JOULE-Wärme direkt nicht bestimmen. Die *wahre spezif. Wärme* von *Rohkautschuk* (smoked sheet) wird bei 17° zu 0,37 gefunden. Aus der Quellungswärme von ungedehntem u. verschieden stark gedehntem u. bei einer um 10° tieferen Temp. fixiertem Kautschuk wird die *Dehnungswärme* in ihrer Abhängigkeit von der Dehnung bestimmt: sie ist der Dehnung proportional. Vf. schließt: Die JOULEsche Dehnungswärme ist der Anzahl der gleichgerichteten u. enggepackten Teilchen proportional. — Während sich rechner. ein positiver Temp.-Koeffizient der maximalen Arbeit ergibt, führten Verss. zu schwach negativen (−0,002 bis −0,003 cal. pro Grad zwischen 21 u. 31°). Der Prozeß ist also nicht so reversibel u. isotherm, daß man die wirkliche maximale Arbeit fassen kann. Die zur Erzeugung bestimmter Dehnungen erforderliche Arbeit wächst schon in 10 Monaten deutlich an (Altern = fortschreitende Polymerisation). — Schließlich versucht Vf., die Wärmetönung der Kaltvulkanisation in Bzl.-Lsg. differential. zu messen. Er erhält positive Wärmetönungen, die aber keine genauen Schlüsse erlauben. (Kolloidchem. Beih. 26. 439—70. Gießen, Phys.-chem. Inst.)

W. A. ROTH.

Arthur A. Sunier und **Charles Rosenblum**, *Die latente Schmelzwärme des Naphthalins aus neuen Löslichkeitsdaten*. Vff. suchen aus der Beziehung: $\log N = -\frac{L}{4,58T} + J$

(N = Molenbruch der gelösten Substanz, T = absol. Temp., J = Konstante) für die Temp.-Abhängigkeit der Löslichkeit nicht oder schwach polarer Naphthalen deren latente Schmelzwärme L zu berechnen. Es wird die Löslichkeit von *Naphthalin* bei 7, zwischen etwa 20 u. 80° liegenden Temp. in *Äthylenchlorid*, *Äthylenbromid*, *Äthylidenchlorid*, *Äthylidenbromid* bestimmt. Reinigung der Substanzen u. Meßmethodik ist im einzelnen beschrieben. Die Ergebnisse lassen auf Grund obiger Beziehung für die latente Schmelzwärme des Naphthalins den Wert 4440 cal. errechnen. (Journ. physical Chem. 32. 1049—55. Rochester, Univ., Chem. Inst.)

FRANKENBURGER.

Maurice Lecat, *Neue binäre Azeotrope*. XI. Mitt. (X. vgl. C. 1928. I. 2788.) Die früheren Abhandlungen werden durch Mitteilung der Daten über 319 weitere Systeme fortgesetzt; darunter befinden sich 140 positive Azeotrope, 19 eutekt. Systeme, der Rest ist euzotrop. Von den Azeotropen sind hervorzuheben: *Ameisensäure* (Kp. 100,7°) 15% + Chlf. (Kp. 61,2): Kp. 59,15°; 14% + *Äthylenchlorid* (Kp. 83,7°): Kp. 77,4°; ca. 2% + *Isopropyläthylen* (22,5°): Kp. 22,2°; 4% + *Isopentan* (27,95°): Kp. 27,2°; 10% + *n-Pentan* (Kp. 36,15°): Kp. 34,2°. Ein großer Teil der Azeotropen setzt sich aus aliph. u. cycl. KW-stoffen (*n-Hexan*, *Toluol*, *Methylcyclohexan*, *n-Heptan*, *Cyclohexen*, *o*- u. *m-Xylol*, Bzl., *Cyclohexan*, *Cymol*, *Octan*) einerseits u. aliph. Alkoholen (*Methanol*, *A*., *Propylalkohol*, *Isopropylalkohol*, *n*-, *sek*- u. *tert*-*Butylalkohol*, *Äthylalkohol*, *Isobutylalkohol*, *Isobutylcarbinol*, *Diäthylcarbinol*, *Dimethyläthylcarbinol*) zusammen. (Ann. Soc. scient. Bruxelles Serie B. 48. 54—62.) OST.

Maurice Lecat, *Der Azeotropismus in binären Systemen aus Alkoholen und Kohlenwasserstoffen*. (Vgl. vorst. Ref.) Im folgenden ist δ = azeotrop. Kp.-Erniedrigung, Δ = Differenz der Kpp. der beiden Komponenten. — Für *Methanol* gilt $\delta = 15,8 - 0,462\Delta + 0,00465\Delta^2 - 0,000016\Delta^3$; die Beobachtungen weichen von den berechneten Werten etwas ab, Größe u. Richtung der Abweichung ist bei aliph., gesätt. cycl.

u. arom. KW-stoffen verschieden. Für *Äthanol* ist $\delta = 13,6 - 0,48 \Delta + 0,00606 \Delta^2 - 0,000028 \Delta^3$, ebenfalls mit Abweichungen, für *Propylalkohol* u. *Isopropylalkohol* $\delta = 12 - 0,425 \Delta + 0,00375 \Delta^2$; fast dasselbe gilt für *Allylalkohol*. Bei den *Alkoholen* $C_4H_{10}O$ ist $\delta = 9,7 - 0,417 \Delta + 0,0047 \Delta^2 - 0,000005 \Delta^3$; bei $C_5H_{12}O$ $\delta = 7,5 - 0,35 \Delta + 0,004 \Delta^2$. *Glykol* verhält sich je nach Kp. des KW-stoffs verschieden. Ist der KW-stoff flüchtiger, so ist $\delta = 23 - 0,53 \Delta + 0,0036 \Delta^2 - 0,000006 \Delta^3$, ist Glykol flüchtiger, so ist $\delta = 23 - 0,46 \Delta + 0,0025 \Delta^2$. Bei *Glycerin* ist für $\Delta < 100^\circ$: $\delta = 26,8 - 0,573 \Delta + 0,00037 \Delta^2 - 0,000006 \Delta^3$. (Ann. Soc. scient. Bruxelles Ser. B. 48. 105—20.) OSTERTAG.

[russ.] N. Bykow, Thermodynamik. Moskau und Leningrad: Staatsverlag 1928. (408 S.) Rbl. 6.—
Charles Fabry, *Éléments de thermodynamique*. Paris: Armand Colin 1928. (216 S.) 16^o. 9 fr.

A₃. Kolloidchemie. Capillarchemie.

James W. Mc Bain, *Überblick über die Hauptprinzipien der Kolloidchemie*. (Vgl. C. 1926. II. 2539.) Vf. behandelt die Struktur u. die Stabilität kolloider Systeme. Wirkliche thermodynam. Stabilität setzt eine Struktur voraus, bei der ein Teil jeder Mol. der Micelle mit dem Lösungsm. in Berührung ist. Das Verh. von Suspensionen bei der Sedimentation wird darauf zurückgeführt, daß die Teilchen sich wie große Ionen verhalten u. bei der Sedimentation elektrost. Anziehung zwischen ihnen u. den frei diffusiblen entgegengesetzter Ladung auftreten würden, die merkliche Trennung beider verhindert. Noch bessere Molekülsiebe als Kupferferrocyanidmembranen sind Krystalle entwässertes Zeoliths, z. B. Chabasit. Die bisherige Formulierung des elektrokinet. Potentials ist unzureichend; verschiedene Teile derselben Oberfläche können der Größe u. sogar dem Vorzeichen nach verschiedene Kontaktpotentiale haben. (Colloid Symposium Monograph 4 [1926]. 7—18. Bristol, Univ.) KRÜGER.

Hugh S. Taylor, *Das Kolloidteilchen, wie es durch katalytische Untersuchungen angezeigt wird*. Vf. behandelt die aus Katalyseunters. hergeleiteten Vorstellungen über die Eigg. von Oberflächen u. damit zusammenhängende kolloidchem. Probleme, wie höhere Löslichkeit, Lösungswärme, höherer Dissoziationsdruck etc. feinverteilter Stoffe, anormale Gleichgewichtsdaten (Vers. mit J. S. Beekly am System $Ni + H_2S \rightleftharpoons NiS + H_2$). Die Oberfläche eines Oxydkatalysators ist nicht als einzelner Katalysator, sondern als aus 2 Katalysatoren, Metall- bzw. Oxydionen aufgebaut zu betrachten, u. die Natur der im adsorbierten Stoffe eintretenden Umwandlung (Dehydrogenierung oder Dehydrierung) hängt von der Ladung des adsorbierenden Ions ab. Der Umfang beider Arten von Umwandlungen wird durch den relativen Umfang der Adsorption des reagierenden Stoffes an den beiden Ionen, ihre relative Häufigkeit in der Oberfläche u. ihre spezif. katalyt. Aktivität bestimmt, wobei diese Faktoren ihrerseits durch den Sättigungsgrad der Gitterionen (Katalysatorstruktur) u. durch schon eingetretene Vergiftung bestimmt sind. (Colloid Symposium Monograph 4 [1926]. 19—28. Princeton [N. J.], Univ.) KRÜGER.

George L. Clark, *Röntgenstrahlen und Kolloide*. (Vgl. C. 1927. I. 1236. II. 2146.) Überblick über die Unters. der chem., physikal. u. biolog. Wrkgg. der Röntgenstrahlen auf kolloide u. amorphe Systeme u. über die Anwendung der Röntgenstrahlen zur Strukturbest. — Vf. bezeichnet als „parakrystallin“ den Zustand des wirklichen beginnenden Übergangs vom amorphem Zustand zum wahren Krystall mit bleibender symmetr. Anordnung in Richtung u. Raum, als „metakrystallin“ Zustand ein vorübergehende symmetr. Anordnung von Beugungszentren unter speziellen äußeren Bedingungen, die keinen Übergang zum wahren Krystall darstellt (z. B. gedehnter Kautschuk). Bei *Ölsäure* in äußerst dünnen Capillaren ordnen sich die Moll. in parallele Schichten (merkliche Verengung des amorphen Ringes u. schwache Andeutung anderer Banden. Ein kontinuierlicher Übergang vom amorphen in den krystallinen Zustand läßt sich beim Erhitzen mancher *Adsorptionskohlen* u. *Rufe* beobachten, wobei die Änderungen im Röntgendiagramm erst einige Zeit nach der Veränderung der physikal. u. chem. Eigg. merkbar werden. Bei Pt-Katalysatoren für das Schwefelsäurekontaktverf. wurden gemeinsam mit Aborn gewisse Beziehungen zwischen Teilchengröße u. Aktivität gefunden. *Cassiterit*, künstliches SnO_2 u. *Metazinnsäure* geben dasselbe charakterist. Spektrum für ein tetragonales, Rutil ähnliches Gitter mit 2 Moll. in der Elementarzelle mit den Dimensionen $a_0 = 4,72$ u. $c_0 = 3,16 \text{ \AA}$, Abb. von Diagrammen

von SnO₂-Präparaten verschiedener Teilchengröße im Original. — Das Diagramm von Hartguß (CLARK u. BRUGMANN) ergibt eine sehr geringe Teilchengröße ($\sim 10^{-7}$ cm). — Aufnahmen an Duraluminium mit einem von CLARK, BRUGMANN u. KAUFMANN konstruierten App. zur Herst. von Röntgendiagrammen von Oberflächen zeigen, daß die äußersten Körner in Teichen von kolloiden Dimensionen zerspalten u. wahrscheinlich beim Walzprozeß verzerrt worden sind. — Ungedehnte aschenfreie, isoelekt. Gelatine liefert einen breiten amorphen Ring u. einen äußeren scharfen Ring; aschefreier Leim zeigt ebenfalls den amorphen Ring (Identitätsperiode 4 Å), aber die äußeren scharfen Krystallinien fehlen. Gedehter Leim u. Walzenmasse verhalten sich wie gedehnte Gelatine. Leimfilme haben keine wesentlich anderen Eigg. als Leimstücke (Vers. von CLARK u. LANYON). — Gemeinsam mit LANYON, FREUDENTHAL u. KULP wurden zahlreiche Diagramme von verschiedenen gewachsenen Cellulosearten u. von Kunstseide hergestellt. Alle Cellulose mit Ausnahme der Diacetatseide ist krystallin; der Grad der Faserstruktur schwankt erheblich von einem Minimum bei Viscose zu einem Maximum bei natürlichen Fasern, besonders Ramie. Die Verunreinigungen bilden einen integrierenden Bestandteil der Cellulosekrystalle. Zufällig vorhandene Pektinstoffe, Harze etc. beeinflussen das Diagramm nicht; die integrierenden Verunreinigungen sind abgebaute Cellulose. Durch Reinigung mit 10%ig. NaOH hervorgerufene weitgehende Änderungen in den Intensitäten der Röntgenogramme sind noch nicht ganz zu erklären. Der größte an allen Cellulosedigrammen beobachtete Intensitätsabstand betrug 5,7 Å, die maximale Zelle ist daher 185 Å³ entsprechend (C₆H₁₀O₅)₃. (Colloid Symposium Monograph 4 [1926]. 145—73. Cambridge [Mass.], Massachusetts Inst. of Technology.) KRÜGER.

Harry B. Weiser, *Ionenantagonismus in kolloiden Systemen*. (Colloid Symposium Monograph 4 [1926]. 354—73. Houston [Texas], The Rice Inst. — C. 1926. I. 2305. 1927. I. 407.) KRÜGER.

Georg Wiegner, *Über Koagulationen*. Vf. berichtet zusammenfassend über seine Arbeiten in Gemeinschaft mit P. Tuorila und H. Müller. Die Vers. der Vff. beweisen die Gültigkeit der Gesetze von SMOLUCHOWSKI für die rasche perikinet. Koagulation monodisperser Systeme vom amkr. bis nahe zum mkr. Gebiet (nachgewiesen an Goldsolen u. Kaolinzerteilungen). Nach Vers. von E. SCHERF an „Phosphorgold“ mit NaCl u. LiCl als Koagulatoren steht die langsame perikinet. Koagulation in bestimmten Fällen im Zusammenhang mit der Hydratation der Ionen. Polydisperse Systeme koagulieren stets rascher als monodisperse mit der gleichen Anfangsdispersität. Der Unterschied zwischen beiden Systemen wird im polydispersen System bei einem Radienverhältnis von 1:10 deutlich. Dieser geringe Einfluß der Teilchengröße ist geolog. u. bodenkundlich von Bedeutung. Aus Vers. mit Quarzsuspensionen leitet

TUORILA die Gesetze der Koagulation ab. Es gilt: $\frac{n_H}{n_0} = \frac{1}{mb^2} (1 - e^{-Mb^2t})$,

wenn n_0 die durchschnittliche Zahl der Teilchen in 1 cm zu Beginn des Vers., n_H dieselbe Größe in der Schichttiefe H , M die Menge der großen Teilchen, b der „Hautraum“ in ccm/sec für 1 g der großen Teilchen in 1 cm des Systems ist. TUORILA gibt eine Abänderung des Schlammapp. von WIEGNER an, die erlaubt, aus der Beobachtung zweier Fallkurven aus verschiedenen Höhen die ursprüngliche Dispersität zu berechnen. (Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung Abt. A. 11. 185—228. Zürich, Techn. Hochsch.) TRÉNEL.

G. Stafford Whitby, *Organophile Kolloide*. Vf. zeigt an Hand der Angaben der Literatur u. eigenen Vers. mit einer großen Anzahl von organ. Fil., daß im allgemeinen die polaren Celluloseester (Nitrat u. Acetat) in polaren Stoffen quellen u. gel. werden, der nichtpolare Kautschuk dagegen in nichtpolaren Stoffen. Beim Aufsteigen in homologen Reihen von Verb. mit einer akt. Gruppe nimmt das Lösungsvermögen für Kautschuk zu, für die Celluloseester ab. — Der einzige Kautschuk nichtlösende KW-stoff, Caryophyllen, löst Celluloseacetat. Cis-Dichloräthylen hat eine höhere Quellwrkg. für Kautschuk u. eine stärker fallende Wrkg. gegenüber Celluloseacetat als das Transisomere. Acetaldehyd löst Kautschuk nicht, wohl aber Onantaldehyd; Salicylaldehyd, Anisaldehyd u. Cinnamylaldehyd sind sehr schlechte Quellungsmittel für Kautschuk. Kautschuk quillt nicht in Aceton, etwas in Methyläthylketon u. löst sich in Diäthylketon u. Äthylpropylketon, worin Celluloseacetat unl. ist. Nitromethan wird von Kautschuk nicht aufgenommen u. löst schon in der Kälte große Mengen Celluloseacetat. Bei Einführung einer Nitrogruppe verschwindet das Quellungsvermögen für Kautschuk, u.

es tritt Lösungsvermögen für Celluloseacetat auf (z. B. *Anisol* → *o-Nitroanisol*). In *Capronitril*, einem sehr schlechten Lösungsm. für Celluloseacetat (das beim Sd. gel. Acetat scheidet sich beim Erkalten wieder aus) quillt Kautschuk etwas; *Phenylacetonitril* ist kein Quellungsmedium für Kautschuk, aber ein Lösungsm. für Celluloseacetat. Kautschuk quillt in *Essigsäureanhydrid* fast gar nicht, wohl aber in *n. Valeriansäureanhydrid*, einem sehr schlechten Lösungsm. für Celluloseacetat (das beim Sd. gel. Acetat scheidet sich beim Erkalten als gelatinöser Nd. ab). *Sd. Heptylalkohol* löst Celluloseacetat (Wiederabscheidung beim Abkühlen), *sd. Octylalkohol*, worin Kautschuk etwas quillt, nicht. *Äthylchlorhydrin*, *Monochlorhydrin* u. *Dichlorhydrin* bewirken prakt. keine Kautschukquellung, *Äthylendichlorid* u. *Trichlorhydrin* sind dagegen gute Kautschuklösungsmm. In *Benzylalkohol*, *Phenol*, *Kresol*, *Cyclohexanol*, *Diacetonalkohol*, *Äthylenglykolmonomethyläther*, *Eugenol*, *Milchsäure*, *Äthylactat*, *Thioglykolsäure* quillt Kautschuk wenig oder gar nicht. Thioglykolsäure löst Celluloseacetat. *Anilin* u. *Benzylamin* haben eine sehr geringe, *Methylanilin* u. *Dibenzylamin* eine erhebliche Quellwrgk. für Kautschuk, *Dimethylanilin* ist ein gutes Lösungsm. Celluloseacetat wird in *Dibenzylamin* erst bei 300° gel. Eine unsubstituierte NH₂-Gruppe hat Lösungsvermögen für Celluloseacetat zur Folge u. zerstört das Lösungsvermögen für Kautschuk (z. B. *Anisol* → *o-Anisidin*). *Caprylsäure* u. die *Säurechloride* der niederen Fettsäuren sind Lösungsmm. für Kautschuk, schlechte bzw. keine Lösungsmm. für Celluloseacetat. *Methylacetat* u. *Äthylacetat* fallen Kautschuk, *Butylacetat* u. *Äthylbutyrat* lösen ihn. In *Äthyloxalat* quillt Kautschuk fast gar nicht, in *Isoäthylaxalat*, das Celluloseacetat auch beim Sd. nicht löst, erheblich. *Äthylmalonat* u. *Äthylsuccinat* sind Lösungsmm. für Celluloseacetat u. schlechte Quellungsmedium für Kautschuk, *Äthylsebacat* ein Nichtlösungsm. für Celluloseacetat aber ein gutes Quellungsmedium für Kautschuk. Das Quellungsvermögen für Kautschuk wächst in der Reihenfolge: *Äthylenglykoldiacetat* < *Trimethylenglykoldiacetat* < *Äthylenglykoldipropionat* < *Äthylenglykoldibutyrat* < *Trimethylenglykoldibutyrat*; die beiden ersten Stoffe lösen Celluloseacetat in der Kälte, der 3. nur bei gelindem Erwärmen, die beiden letzten erst beim Kp., u. beim Erkalten tritt Wiederabscheidung ein. Äther sind im allgemeinen Nichtlösungsmm. für Celluloseacetat u. Lösungsmm. für Kautschuk; in *γ-Brompropylphenyläther*, der Celluloseacetat löst, quillt Kautschuk sehr wenig. *Acetal* ist ein gutes, *Methylal* (ein vorzügliches Lösungsm. für Celluloseacetat) kein Lösungsm. für Kautschuk. *Fl. SO₂* löst Kautschuk nicht. — *Metastyrol* verhält sich im allgemeinen wie Kautschuk, wird aber leichter dispergiert, z. B. schon durch niedere Glieder einer homologen Reihe. Nicht quellbar in *Formamid*, *Acetonitril*, *Acetessigester*, *A.*, *Dichlorhydrin*, *Diacetonalkohol*, *Cyclohexanol*, *Äthylmalonat*, *Äthylaxalat*, *Essigsäureanhydrid* u. *Fig. L.* in *Acetal*, weniger in *Äthylal*, unl. in *Methylal*. *Li.* in *Anisol*. Im Gegensatz zu Kautschuk sehr wenig quellbar in *Ä.*, gar nicht in *Isoäthyläther*. *L.* in *aromat.* u. *halogenierten KW-stoffen*, fast gar nicht quellbar in *aliphat. KW-stoffen*, *Pinen*, *Caryophyllen*. Nicht quellbar in *Äthylmalonat*, dispergiert durch *Äthylsebacat*, *Butylacetat*, *Äthylbutyrat*, *Amylacetat*, *Önanthsäureäthylester*, *Äthylbenzcat*; in *Methylacetat* u. *Äthylacetat* nur Quellung. Das Quellungsvermögen steigt in der Reihenfolge *Anilin* < *Methylanilin* < *Dimethylanilin*; *Diacetylamin* u. *Piperidin*, *Äthylmercaptan*, *Thiophenol*, *Phenolisothiocyanat* sind gute Lösungsmm. Durch *Önanthaldehyd* gel.; in *Benzaldehyd* schnellere Quellung als in *Salicylaldehyd*. *Aceton* wird nur sehr wenig aufgenommen, durch *Methyläthylketon* langsam, durch *Diäthylketon* schneller gel. In *Fettsäuren* viel schlechter quellbar als Kautschuk; in *Buttersäure* prakt. nicht quellbar, von *Caprylsäure* bei Zimmertemp. nur sehr langsam gel. — Die Celluloseester der höheren Fettsäuren u. die Celluloseäther sind weniger polar als Celluloseacetat u. -nitrat u. haben daher auch andere Löslichkeitseigg. — *Phytosterin* (vgl. *WHITBY, DOLID u. YORSTON, C. 1926. II. 1864*) hat die Eigg. eines organophilen Kolloids; beim Erhitzen mit einer Reihe von organ. *Fl.* quillt es, wird dispergiert, u. beim Abkühlen entstehen oft feste Gele. Die *Fl.*, mit denen es *Sole* u. *Gele* bildet, gehören meist zu dem Typus derjenigen, die *KW-stoffkolloide* lösen. (Amine wie *Dibenzylamin* u. *Dimethylanilin*, *Mesithylen*, *α-Bromnaphthalin*, *Phenylisothiocyanat*, *Anisol*, *Caprylsäure* u. *Ölsäure*.) — Die Beziehung zwischen dem chem. Charakter der organophilen Kolloide u. der quellenden *Fl.*, der Zusammenhang zwischen *DE.* u. Quellungsvermögen (das Quellungsvermögen organ. Stoffe verschiedener Körperklassen für Kautschuk liegt gewöhnlich nicht genau in der Reihenfolge der *DEE.*, aber in homologen Reihen ändert sich das Quellungsvermögen in der Regel im umgekehrten Sinne wie die *DE.*, *SnCl₄*, *AsCl₃* u. besonders *SiCl₄* sind gute Kautschukquellungsmittel) u. die Verteilung des Quellungsvermögens zwischen

Celluloseacetat u. W. nach dem HENRYschen Gesetz (vgl. KNOEVENAGEL u. MOTZ, C. 1921. III. 1002) lassen schließen, daß der Quellungsprozeß lyophiler Kolloide dem Lösungsprozeß bei Krystalloiden im Wesentlichen ähnlich ist. Das Auftreten hoher Viscosität ist hauptsächlich durch Solvation bedingt. Kautschuk kann z. B. in Bzl., *o*-Dichlorbenzol oder CCl_4 in 24 Stdn. das 20—40-fache seines Gewichts an Lösungsm. aufnehmen. Eine Lsg. von Kautschuk in Bzl. zeigt im Dunkelfeldkondensator keine Teilchen, wohl aber nach Herabsetzung der Solvation (Viscositätsniedrigung) durch Einw. von Hitze oder ultraviolettem Licht. Bei allmählichem Zusatz einer fallenden Fl. wird zunächst ein starker Tyndallkegel u. Teilchen im Dunkelfeldkondensator sichtbar, dann tritt eine Trübung auf; wird jetzt die Lsg. mehrere Stdn. ungestört stehen gelassen, so scheidet sich der Nd. als „ölige“, aus gequollenem Kautschuk u. ca. der 10-fachen Bzl.-Menge bestehende Schicht ab. Der minimale Solvatationsgrad, bei dem Kautschuk in Bzl. kolloid gel. bleibt, ist wahrscheinlich ca. 1000‰. Stärker quellende Fl. geben auch viscosere Lsgg. als schwächer quellende. Vf. bezweifelt, daß Rohkautschuk u. „elastifiziertes“ Metastyrol als 2-phasige Systeme im gewöhnlichen Sinne betrachtet werden können. Metastyrol kann durch Quellung allein elast. gemacht werden; Zusatz eines nicht flüchtigen Quellungsmittels (*Trikresylphosphat* oder *Isoamylphthalat*) bewirkt dauernde Elastizität, während bei Zusatz nicht quellender Stoffe (z. B. Cyclohexanol oder hochsd. Paraffin) das Prod. unelast. ist. Elast. Nachwrg., JOULE-Effekt u. andere Erscheinungen bei Kautschuk sind wahrscheinlich nicht durch reversible Solvation, sondern durch Orientierung der Micellen zu erklären. (Colloid Symposium Monograph 4 [1926]. 203—23. Montreal, Mc Gill Univ.) KRÜGER.

Elmer O. Kraemer, *Beobachtungen über das kolloide Verhalten wässriger Gelatine-systeme.* (Vgl. KRAEMER u. DEXTER, C. 1927. II. 394.) Gemeinsam mit **John R. Fanselow** wird der Einfluß der p_H auf die spezif. Drehung $[\alpha]$ wss. Lsgg. entaschter *Gelatine* untersucht. Oberhalb $27,5^\circ$ ändert sich $[\alpha]$ mit der p_H (Acetatpuffer) nur wenig, Minima bei $p_H = 5$ u. 8—9, bei tieferen Temp. wird im Gebiet dieser Minima der Temp.-Koeffizient relativ groß, u. an die Stelle der Minima treten Maxima, einen engen Bereich um $p_H = 4,95$, wo der plötzliche Anstieg des TYNDALL-Effekts stattfindet, ausgenommen. Mit sinkender Temp. nehmen $[\alpha]$ u. die Gelbdg.-Tendenz zwischen $p_H = 5$ u. 8 zu, u. das kleinere Maximum bei $p_H = 8$ wird teilweise maskiert. Vergleich mit den Kurven der Gallertfestigkeit zeigt, daß die Gallertfestigkeit an beiden Seiten sehr nahe am Punkt optimaler Fällung (isoelekt. Punkt) am größten ist, daß aber entgegen der üblichen Auffassung in einem engen Bereich am isoelekt. Punkt die Gelbdg. gering ist. In *HCl*-haltigen Lsgg. ist oberhalb $p_H = 2,5$ das Verh. dasselbe, bei niedrigeren p_H (1—1,5) existiert ein weiterer Bereich hoher spezif. Drehung u. hoher Gallertfestigkeit; auch bei höheren Temp. zeigen die Kurven in diesem Gebiet Unregelmäßigkeiten, wobei die Kurven für höhere u. niedrigere Temp. allmählich u. kontinuierlich ineinander übergehen. Die Gelbdg. bei der niedrigen p_H ist von einem Maximum des TYNDALL-Effekts begleitet (Verss. von G. H. Joseph), mit dem es jedoch nicht genau zusammenfällt. Ähnlicher Parallelismus zwischen spezif. Drehung u. Scherungswiderstand wurde in Ggw. von *HBr*, *Citronensäure*, *Oxalsäure* u. H_2SO_4 beobachtet; bei Citronensäure fehlt jedoch das Maximum bei niedrigen p_H . Handelsgelatinen mit den n. Verunreinigungen zeigen die Maxima u. Minima prakt. an derselben Stelle. Bei einer Schweinhautgelatine mit einem isoelekt. Punkt bei $p_H = 8$ liegt das 1. Maximum bei $p_H = \sim 1$, der übliche Kurvenverlauf bei $p_H = \sim 5$ ist bei 40° angedeutet, fehlt aber bei niedrigeren Temp., anomale spezif. Drehung bei $p_H = 8$. Die Gallertfestigkeit *HBr*-haltiger Gelatinesysteme, die 1. 24 Stdn. bei 15° u. 24 Stdn. bei 20° , 2. 48 Stdn. bei 15° , 3. 48 Stdn. bei 20° u. 4. 24 Stdn. bei 20° u. 24 Stdn. bei 15° aufbewahrt worden sind, nimmt in der Reihenfolge 1—4 ab. (Colloid Symposium Monograph 4 [1926]. 102—21. Madison [Wisconsin], Univ. of Wisconsin.) KRÜGER.

Adolph J. Rabinowitsch und **R. Burstein**, *Über die Elektrolytkoagulation der Kolloide.* IV. Mitt. *Elektrometrische und konduktometrische Titration von Mastixsolen.* (III. vgl. C. 1927. I. 1133.) Mit Hilfe der von den Vff. schon früher ausgearbeiteten Methoden der konduktometr. u. elektrometr. Titration mit Lauge u. mit Salzlsg. wurde folgendes festgestellt: *Mastixsole*, hergestellt durch Eingießen von W. in alkoh. Mastixlsg. (*a*-*Sole*), unterscheiden sich von denjenigen, die durch Eingießen von alkoh. Mastixlsg. in W. (*b*-*Sole*) bereitet werden. *a*-Mastixsole ergeben bei Laugentitration eine Leitfähigkeitskurve mit scharf ausgeprägtem Minimum, dessen Lage jedoch von derjenigen des Wendepunktes auf der elektrometr. Titrationskurve stark abweicht.

b-Sole ergeben kein Minimum u. keinen Wendepunkt auf den Leitfähigkeitskurven. Die H-Ionenkonz., die nach der konduktometr. u. elektrochem. Methode bestimmt werden, stimmen für die *a*-Sole ganz genau überein. Bei den *b*-Solen ist dies nicht der Fall. *b*-Sole lassen sich nur langsam filtrieren. *a*-Mastixsole sind stärkere Säuren u. bestehen aus kleineren Teilchen. Bei der Koagulation von Mastixsolen mit Salzlgg. findet keine Ansäuerung statt. Die freien H-Ionen des Sols werden einfach gegen eingeführte Kationen ausgetauscht. Die Mastixsole sind also viel schwächere Säuren als die As-Trisulfidsole, aus welchen verschiedene Kationen sämtliche H-Ionen freizusetzen imstande sind. Verschiedene Kationen ersetzen H-Ionen in äquivalenter Menge. Die Regel von HARDY-SCHULZE gilt für diesen Teilprozeß nicht; sie charakterisiert den darauf folgenden Teilprozeß der Ausfällung der gebildeten salzartigen (oder Adsorptions-)verbindungen. (Biochem. Ztschr. 132 [1927]. 110—20. Moskau, Karpow-Inst.)

HAMBURGER.

G. Spencer, *Pektingallerten*. Verss. an Gemischen mit konstantem *Pektingeh.* u. wechselnden Mengen Zucker u. Säure zeigen, daß 2 Gelbereiche, einer im sauren u. einer im alkal. Gebiet, existieren. Die Grenze des Gelbereichs im sauren Gebiet wird an der Seite hoher Zuckerkonz. durch Kristallisation, an der Seite hoher Acidität durch die Zers. des Pektins schon bei gewöhnlicher Temp. bestimmt. Die in der Literatur beschriebene Bldg. von Sirupen oder schwachen Gelen in zucker- u. säurereichen Gemischen beruht auf Hydrolyse. Die Gelatinierungsfähigkeit von Gemischen mit optimalem Zucker- oder Säuregeh. kann durch Kochen geschwächt u. schließlich ganz aufgehoben werden. Die Gele im sauren Gebiet sind nicht isoelekt. Vf. nimmt zur Erklärung der Pektingelatinierung an, daß Pektin durch W. peptisiert wird u. daß Säure W. u. Zucker sowohl W. als auch Säure in gewissem Umfange verdrängt. (Colloid Symposium Monograph 4 [1926]. 302—03. Ithaca [N. Y.], Cornell Univ.)

KRÜGER.

H. R. Kruyt, A. C. W. Roodvoets und P. C. van der Willigen, *Kataphorese, elektrische Ladung, kritisches Potential und Stabilität von Kolloiden*. (Vgl. KRUYT, C. 1926. I. 1853.) Vff. untersuchen die kataphoret. Geschwindigkeit *u* von As_2S_3 -Sol in Ggw. von KCl , $K_4Fe(CN)_6$ bzw. $BaCl_2$ im BURTONSchen App., wobei das Ultrafiltrat als Übersichthungsfl. benutzt wurde. Durch Ultrafiltration (Ä.-A.-Kollodium) wird die intermicellare Fl. erhalten; die spez. Leitfähigkeit von Sol u. Ultrafiltrat kann sich um mehrere %₀ unterscheiden; bei Solen mit Elektrolytzusatz ist der Unterschied zwischen der Leitfähigkeit des Sols u. des Ultrafiltrats gering. In Ggw. von $BaCl_2$ fällt *u* stark, in Ggw. steigender Mengen KCl oder $K_4Fe(CN)_6$ nimmt es durchweg zu. Berücksichtigung neuerer Unters. über den Einfluß von Elektrolyten auf die DE. ergibt, daß *u* sich nicht in demselben Sinne zu ändern braucht als der Fall des ζ -Potentials. Da das krit. Potential nicht von einem bestimmten *u*-Wert, sondern von dem Wert *u*/DE. abhängt, ist eine Ablehnung der Theorie der krit. Potentiale nicht berechtigt. (Colloid Symposium Monograph 4 [1926]. 304—10. Utrecht, van't Hoff Lab.)

KRÜGER.

E. F. Burton, *Die Helmholtzsche Doppelschicht bei Ionen und geladenen Teilchen*. Besprechung der Arbeiten von MILNER, GOUY, DEBYE u. a. Nach der von GOUY u. DEBYE angegebenen Verteilung der Ionen in der HELMHOLTZschen Doppelschicht vereinigen sich die Teilchen eines stabilen Sols unter n. Bedingungen nicht, weil sie sich infolge einer effektiven Ladung auf ihrer Oberfläche gegenseitig abstoßen; diese Ladung wird akt., wenn die Teilchen sich innerhalb der Grenzen der diffusen äußeren Schicht nähern; zugesetzte Elektrolyte verringern die Dicke dieser Schicht u. damit die effektive Entfernung, bei der die Abstoßungskräfte in Erscheinung treten; sie zerstören durch Entladung der Teilchen die die Trennung der Teilchen bewirkende Kraft. Auch die SCHULZE-HARDYSche Regel läßt sich auf Grund der GOUYschen Vorstellungen erklären. Bei der Behandlung der *Elektroendosmose* ist die Abhängigkeit der Dicke der Doppelschicht vom Elektrolytgeh. zu berücksichtigen. (Colloid Symposium Monograph 4 [1926]. 132—44. Toronto, Univ.)

KRÜGER.

F. E. Bartell und H. J. Osterhof, *Die Wirkungsweise von Kohlemembranen bei der Osmose*. Vff. untersuchen die Osmose durch SiO_2 - oder Kohlemembranen, die unter verschiedenem Druck hydraul. gepreßt worden waren, mit W., W.-A., W.-Aceton oder W.-Pyridin auf der einen Seite u. A., Propylalkohol, Aceton, Amylalkohol, Pyridin, Zuckerlg., A.-W., Aceton-W. oder Pyridin-W. auf der anderen Seite. Bei den SiO_2 -Membranen ist die Fließrichtung stets, bei den Kohlemembranen mit Ausnahme des Systems W.-Pyridin vom W. zur organ. Fl. Im System W.|W. in den Membranporen|

Pyridin fand zuerst ein Fließen von Pyridin zu W. (wahrscheinlich Verdrängung von W. durch Pyridin in der Membran) statt, dann kehrte sich die Strömungsrichtung um. Die organ. Fl. werden durch Kohle stärker adsorbiert als W. In Zellen, bei denen 2 stark gepreßte, je mit einer von 2 mischbaren Fl. benetzte M. feinverteilter Stoffe (Kohle, SiO₂), die mit der betreffenden Fl. in Verb. stehen, aneinandergrenzen, verdrängt die Fl. mit dem größeren Benetzungsvermögen die andere, wobei erhebliche Drucke auftreten. — Die osmot. Wrkgg. nicht streng semipermeabler Membranen hängen von folgenden Faktoren ab: 1. thermodynam. Potential des Fl.-Systems; 2. relative Adsorbierbarkeit der Komponenten durch die Membran; 3. Porengröße der Membran. Bei feinporigen Membranen wird die ursprüngliche osmot. Kraft u. Flußrichtung hauptsächlich durch die relative Adsorption bestimmt; bei ziemlich gut permeablen u. hinreichend dünnen Membranen hängt dagegen der osmot. Strom von den Eigg. des Fl.-Systems u. nicht von der Natur der Membran ab. (Colloid Symposium Monograph 4 [1926]. 234—45. Ann Arbor [Michigan], Univ. of Michigan.) KRÜGER.

Alfred J. Stamm, *Elektroendosmose durch Holzmembranen*. (Vgl. C. 1928. II. 228.) Vf. untersucht die Elektroendosmose durch transversale, radiale u. tangential Schnittte von 5 Weichhölzern u. einem Hartholz mit dem von STRICKLER u. MATHEWS (C. 1922. III. 1279) benutzten App. Das Holz ist gegen W. negativ geladen, Alkalien erhöhen die negative Ladung, Säuren vermindern sic. Entfernung der in A. I. Harze hatte keinen merklichen Einfluß auf das Kontaktpotential. Schnittte aus derselben Holzart mit verschiedener D. geben verschiedene elektroendosmot. Geschwindigkeiten. Bei dünnen Schnittten hat die Dicke nur geringen Einfluß auf die Geschwindigkeit. Der Potentialgradient ist für gleichartige Schnittte aus derselben Holzart konstant, ändert sich von einer Art zur anderen nur wenig, ist aber für die verschiedenen Querschnittstypen verschieden (transversal: tangential: radial = ca. 1,0: 2,3: 2,0). Für das Potential von Holz gegen W. wurde für alle Holzarten ca. 0,0136 Volt gefunden. Der aus den Elektroendosmoseverss. gefundene effektive Capillarquerschnitt tangentialer Schnittte stimmt mit dem aus Photomikrogrammen erhaltenen gut überein. Die Bewegung von W. durch die submk. Struktur scheint sehr gering zu sein. Die erhöhte spezif. Leitfähigkeit von W. in Holz u. die Ähnlichkeit der Verhältnisse der Leitfähigkeiten in den 3 Strukturrichtungen von Holz, das nur hygroskop. W. enthält mit denjenigen für Holz, bei dem alle Capillaren mit freiem W. gefüllt sind, weist darauf hin, daß die Leitfähigkeit eine Oberflächenerscheinung ist. (Colloid Symposium Monograph 4 [1926]. 246—57. Madison [Wisc.], U. S. Forest Products Lab.) KRÜGER.

Brian Mead und John T. McCoy, *Emulgierung. I. Untersuchung öllöslicher Emulgierungsmittel*. Die Kurve Grenzflächenspannung zwischen Öl u. W. — % Emulgierungsmittel im Öl hat für Ölsäure u. Stearinsäure in Kerosin u. Nujol u. Amylen in Kerosin den Charakter einer Adsorptionskurve. Ölsäure erniedrigt die Grenzflächenspannung viel stärker als Stearinsäure. Wird die prozentuale Erniedrigung gegen den Ölsäure- bzw. Stearinsäuregeh. (%) aufgetragen, so entstehen für beide Öle ident. Kurven. Amylen ist erheblich weniger wirksam als die beiden Säuren. Von den Schwermetallseifen (aus Schwermetallsalz + Na-Seife) lassen sich nur Zr-Stearat u. Al-Stearat bei mäßigen Temp. im Öl lösen, die übrigen erfordern zur Auflösung Erhitzen, durch das die Grenzflächenspannung des Öls selbst verändert wird. Die Erniedrigung durch Zr-Stearat ist gering (maximal 14% bei 0,9% Stearat in Nujol). Al-Stearat, weißes Pulver, F. ~120°, löste sich in Nujol bei ca. 90° u. gab beim Abkühlen eine klare Lsg., Erniedrigung der Grenzflächenspannung um 9,3% bei 0,217% Al-Stearat. — Mg-Oleat, hornig, F. anscheinend 80°. — Mg-Stearat: weißes Pulver, F. ca. 145°; löst sich in Nujol bei ca. 120°, beim Abkühlen klare Lsg. — Al-Oleat: gummiartiges Gerinnsel, das (wahrscheinlich infolge Ggw. hydrolyt. gebildeter Ölsäure) zu einer steifen M. zusammenbackt; wird bei 120° fl., löst sich in Nujol erst bei 200° zu einer viscosen homogenen M. Die k. Lsg. zeigt beim Rühren die n. Elastizität eines Gels, fließt aber außerordentlich langsam. — Zr-Stearat: weißes Pulver, F. ca. 140°, löst sich bei ca. 100° im Öl klar auf, beim Abkühlen Trübung u. Abscheidung. — Wss. Na-Oleatlsgg. altern an der Luft sehr deutlich u. geben dann manchmal sogar W.- in Öl-Emulsionen, die jedoch weniger beständig sind, als die n. Öl- in W.-Emulsionen u. durch W.-Zusatz u. Schütteln ihren Typus umkehren. Vff. bestimmen die Grenzflächenspannung zwischen W. u. Nujol, in dem Na-Oleat suspendiert oder gel. ist. Für Nujol mit 0,1% Na-Oleat fällt die Grenzflächenspannung in 2 Tagen von 51,5 auf ca. 45 Dyn/cm u. bleibt dann weitere 22 Tage prakt. konstant. — Durch Anwendung von Polyphenolen mit zunehmend saurem Charakter bei der Tret-o-lite-Methode (MATHEWS u. CROSBY, C. 1922. II. 715)

läßt sich eine mehr u. mehr vollständige Zerlegung von Emulsionen erreichen. (Colloid Symposium Monograph 4 [1926]. 44—57. Cambridge [Mass.], Massachusetts Inst. of Technology.)

Wheeler P. Davey, *Herstellung und Brechen von Emulsionen*. Öl- in -W.-Emulsionen können techn. ohne starke mechan. Bewegung in folgender Weise hergestellt werden: Zusatz der wss. Lsg. einer Alkaliseife zum Öl; Erhitzen, bis nur noch soviel W. zugegen ist, um als Kern im Mittelpunkt eines kolloiden Seifentropfens zu wirken; wenn dieser Zustand erreicht ist, läßt sich das W. nicht mehr leicht wegkochen, u. die Tröpfchen von Alkaliseife verteilen sich spontan im Öl. Die Wassermenge im Gleichgewicht im Innern der Seifentropfchen ist eine Funktion der Temp. Bei in W. dispergierten Gemischen von Ölen u. Asphalten war die Dispergierung der Seife im Öl bei 175° ziemlich vollständig; bei Erhitzen auf 250° wurde sie noch vollständiger bei nur geringem weiteren Wasserverlust. Wenn dann sd. W. mit der Oberfläche in Berührung gebracht wird, bildet sich spontan eine W.- in -Öl-Emulsion. — Vf. nimmt an, daß bei Emulsionen die Moll. des Emulgierungsmittels von der Oberfläche der Tröpfchen büstenartig in das Dispersionsmittel hineinragen, wobei in vielen Fällen durch Ineinandergreifen von „Büsten“ verschiedener Tröpfchen eine gelartige Struktur entsteht. Auf Grund dieser Vorstellung lassen sich die Methoden zur Herst. u. Zerstörung von Emulsionen verstehen. Beim Frieren von Emulsionen mit Seife als Emulgierungsmittel friert das W. mit sehr geringen Einschlüssen der Ölphase, die in ein prakt. wasserfreies, durch Erhitzen mit dem ursprünglichen W. auf 95° wieder emulgierbares Gerinnsel übergeht. Eine ähnliche gerinnende Wrkg. kann auch durch eine schnell laufende Zentrifuge hervorgerufen werden. Die Öltröpfchen einer Öl-in-W.-Emulsion sind negativ geladen; wenn sie genügende Viscosität besitzen, haften sie an der positiven Elektrode als zäher, schwammiger Nd., der in seinen Poren etwas von der ursprünglichen Emulsion festhält u. beim Einbringen in sd. W. zum großen Teil als Öl- in -W.-Emulsion weggeschwemmt wird; der Teil, der der Elektrode am nächsten ist, erfährt jedoch Strukturveränderungen u. ist nicht so leicht abwaschbar. Die elektr. Abscheidung der Ölphase scheint den gewöhnlichen Gesetzen der Elektrolyse zu folgen; Vf. benutzte Spannungen zwischen 25 u. 250 V. Die Erscheinung, daß sich eine erhitzte Metall- oder Porzellanplatte beim Eintauchen in eine Öl- in -W.-Emulsion mit einer Ölschicht überzieht, ist wahrscheinlich ebenso wie die elektr. Nd.-Bldg. ein Konz.-Effekt. (Colloid Symposium Monograph 4 [1926]. 38—43. Schenectady [N. Y.], General Electric Co., Res. Labb.)

KRÜGER.

Robert E. Burk und David Gillespie, *Die Adsorptionskinetik für Moleküle, die an mehr als einem Punkt angelagert sind*. Vff. weisen auf die kurze Reichweite der molekularen Attraktionskräfte an adsorbierenden Oberflächen hin u. darauf, daß die maximale Anziehung in unmittelbarer Nähe der Atome der Oberflächen herrscht; dies spricht für eine „Anpassung“, u. U. eine „Dehnung“ der adsorbierten Moll. an die Atomabstände der adsorbierenden Grenzfläche. Der Verlauf der differentiellen Adsorptionswärmen steht hiermit im Zusammenhang. Vff. entwickeln die Anschauung, daß zweiatomige Moll., welche mit je einem Atom an ein Atom der Adsorbensfläche gebunden sind, infolge der Unwahrscheinlichkeit einer gleichzeitigen Lsg. der beiden Bindungen im Mittel eine längere „Verweilzeit“ am Adsorbens besitzen müssen als solche Moll., welche sogar mit größerer Gesamtenergie mit nur einem ihrer Atome an einem Grenzflächenatom „festhaften“. In einer statist. Betrachtung wird dieser Gedankengang nach der quantitativen Seite hin näher ausgeführt. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington 14. 470—72. Cornell University.)

FRANKENBURGER.

J. H. de Boer, *Adsorption von Gasen an Krystallflächen heteropolarer Krystalle*. (Physica 8. 145—56. — C. 1928. II. 334.)

K. WOLF.

Nikolai Schilow und Konstantin Tschmutow, *Adsorptionserscheinungen in Lösungen*. XI. Studien über die ersten Adsorptionsstadien und die „hydrolytische“ Adsorption. (IX. vgl. DUBININ, C. 1927. II. 2441.) Mit Hilfe von elektrometr. pH-Messungen wurde die hydrolyt. Adsorption von Elektrolyten an reiner, aktivierter Kohle (Aschengeh. 0,167—0,23%) verfolgt. Es zeigte sich, daß auf der adsorbierenden Oberfläche der Kohle, wenn letztere an der Luft geglüht war, eine sehr schwer zu entfernende CO₂-Schicht lag, welche bei den Adsorptionsverss. mit den Anionen der Salze ausgetauscht u. dadurch in die Lsg. gedrängt wurde. Um das CO₂ zu beseitigen, wurde bei 850° im Hochvakuum mit H₂ behandelt. Die Verss. mit so vorbehandelter Kohle sprechen dafür, daß bei der Adsorption auf Kohle, einem negativen Adsorbenten, zuerst die ebenfalls negativen Ionen aufgenommen werden, analog den Beobachtungen,

die an negativen Kolloidteilchen bzw. Capillarwänden u. Membranen gemacht sind. Demgemäß unterscheiden die Vff. zwei Stadien im Verlauf der Adsorptionsvorgänge: 1. Die primäre Ionenadsorption, welche eigentlich die typ. Ladung des Adsorbenten bestimmt oder vermehrt. Diese kommt zustande durch hydrolyt. Adsorption u. wird durch die spezif. Adsorbierbarkeit der Ionen u. ihre reelle (nicht potentielle) Konz. bestimmt. 2. Die sekundäre molekulare Adsorption, durch die eine Verminderung der primären Ladung, bzw. eine vollständige Umladung des Adsorbenten eintritt u. die durch den Molarisationsgrad der entstehenden Molekel sowie durch die relativen Konz. der beteiligten Ionen geregelt wird. Die Ionenadsorption muß hauptsächlich in kleineren Konz. bemerkbar sein, bei größeren wird sie durch die mol. Adsorption teilweise oder völlig maskiert. Eine Reihe von Adsorptionserscheinungen lassen sich auf Grund dieses Schemas plausibel deuten, u. a. die Tatsache, daß die starken Elektrolyte bei der Adsorption hydrolyt. gespalten werden, während diejenigen Salze, welche an sich in wss. Lsg. hydrolysiert werden, meist eine mol. Adsorption erfahren. (Ztschr. physikal. Chem. 133. 188—202. Moskau, Techn. Hochschule.) STAMM.

Charles Terzaghi, *Der Mechanismus der Adsorption und Quellung von Gelen*. Wird für Gelatinegele das Verhältnis der von der Fl. u. von der festen Phase eingenommenen Voll. gegen den Quellungsdruck aufgetragen, so entstehen Kurven von ganz verschiedenem Charakter, je nachdem die Quellungsdrucke nach der Formel von FREUNDLICH u. POSNJAK (Kolloidchem. Beih. 3. 417 [1912]) oder aus Dampfdruckmessungen (vgl. KATZ, Kolloidchem. Beih. 19. 1. [1918]) berechnet werden. Eine an der Formel von FREUNDLICH u. POSNJAK anzubringende Korrektur erklärt diese Abweichungen nur zu einem kleinen Teil; in der KATZschen Formel ist die Annahme, daß das spezif. Vol. der Fl. im Gel mit dem spezif. Vol. von gewöhnlichem W. übereinstimmt, nicht statthaft. Oberflächenspannung u. Viscosität von W. in den Hohlräumen sehr feinkörniger Pulver sind größer, als in gewöhnlichem W. (Vers. an Ton). Für die Viscosität v_0 von W. in einem Spalt mit der Breite $2s$ (cm) ergab sich die empir. Formel $v_0' = v_0 (1 + 6,02 \cdot 10^{-12}/s^2$ bis $v_0 (1 + 2,42 \cdot 10^{-13}/s^3)$. Gegen die Folgerungen, die HARKINS u. EWING (C. 1922. I. 2113) aus ihren Beobachtungen gezogen haben, lassen sich verschiedene Einwände erheben. Die Auffassung der adsorbierten Schicht als einer Schicht erzwungener Schwingungen mit einer Molekularstruktur ähnlich derjenigen einer unterkühlten Fl. wird den Tatsachen weitgehend gerecht. Die mittels Ödometer gemessenen u. aus der Dampfdruckformel berechneten Quellungsdrucke Q sind sehr verschieden u. folgen verschiedenen Gesetzen. Bei eigenen Vers. an grobkörnigem Sand mit einer der Ödometermethode entsprechenden Methode ergab sich die empir. Beziehung $d e/d Q = -A 1/Q$ ($e =$ Ausdehnung, $A = \text{const.} = 0,0057-0,01$). Die Formel von FREUNDLICH u. POSNJAK $Q = Q_0 \cdot c^k$ drückt wahrscheinlich nur die elast. Eig. der festen Phase der Gele aus, unabhängig von der molekularen Wechselwrg. zwischen fl. u. fester Phase. Vf. nimmt an, daß der Adsorptionsvorgang das Ergebnis von 2 wesentlich verschiedenen Vorgängen ist, einem makromechan., der den Gesetzen der gewöhnlichen Capillarwrg. folgt, u. einem molekular-mechan. nach den Gesetzen der molekularen Wechselwrg.: $-R T/M V_0 \ln h = P' + P''$, wobei P' dem makromechan. Teil des Quellungsvorganges, der den mittels Ödometer gemessenen Quellungsdruck hervorruft, der Teil P'' dem molekular-mechan. Teil entspricht. Bei hoher Gelkonz. verschwindet P' gegenüber P'' , u. die Quellungswärme beruht fast ausschließlich auf einer Änderung der molekularen Energie, die sich in einer Änderung der D. der Fl. zeigt. Hierin scheint der Grund für die nahe Beziehung zwischen konz. Gelen u. Lsgg. zu liegen. Die Gleichung von FREUNDLICH u. POSNJAK gibt bei Gelatine die Beziehung zwischen Konz. u. Quellungsdruck bis zu dem maximalen im Ödometer gemessenen Quellungsdruck (52 kg/cm², Gelatinekonz. 850 g pro 1000 ccm Trockensubstanz + Fl.) sehr genau wieder. Bei Gelatinekonz. von 980 u. 1010 ist $P' + P'' = 95 + 127$ bzw. $110 + 340$. — Je kleiner die Hohlräume sind, desto kleiner ist P' im Vergleich zu P'' . Bei wahren Lsgg. wird P' Null, u. P'' stellt den osmot. Druck dar, während der Quellungsdruck P' genau dem Gesetz der Kompression eines groben mechan. capillaren Systems folgt. Der nach der Ödometermethode gemessene Quellungsdruck hat mit dem molekularen Teil des Adsorptionsvorganges nichts zu tun. (Colloid Symposium Monograph 4 [1926]. 58—78. Cambridge [Mass.], Massachusetts Inst. of Technology.) KRÜGER.

Arthur W. Thomas und Thomas R. Le Compte, *Die sogenannte Adsorption von Ferrioxhydrolysol durch Kohle*. Die von CARLI (Ztschr. physikal. Chem. 85 [1913]. 263) beobachtete Adsorption von Fe_2O_3 -Sol durch Tierkohle rührt nicht von der Kohle

allein, sondern von der Mitwrkg. des Filterpapiers her. Vff. untersuchen die Adsorption von Fe_2O_3 -Solen verschiedenen „Reinheitsgrades“ (Äquivalente Fe: Äquivalente Cl) durch techn. u. gereinigten Norit, Blutkohle, Zuckerkohle u. gereinigte Knochenkohle. Die gereinigten Kohlen hatten keine fallende Wrkg. gegenüber *Au-Sol* (nach BREDIG), mit der käuflichen Tierkohle trat bald Farbumschlag u. Flockung ein. Die gereinigten Kohlen adsorbieren kein Fe_2O_3 . Techn. Norit, Blutkohle u. Knochenkohle entfernen Fe_2O_3 aus dem Sol, aber nicht durch Adsorption, sondern infolge Flockung durch in der Kohle enthaltene Elektrolyte. Bei gleichen Mengen Kohle steigt die gefällte Fe_2O_3 -Menge mit zunehmender Anfangskonz. an Fe_2O_3 bis zu einem Maximum u. fällt dann steil gegen Null ab. Während des ansteigenden Kurvenastes überschreitet der Elektrolytgeh. der Kohle den Schwellenwert des Sols, u. es findet vollständige Fällung statt; bei etwas höherer Fe_2O_3 -Konz. hält das überschüssige Fe_2O_3 mit seinem stabilisierenden Elektrolyten das Fe_2O_3 in trüber Suspension (abfallender Kurvenast), u. bei genügendem Fe_2O_3 -Geh. bleibt das Sol transparent; wahrscheinlich besitzt das Sol in diesem Punkte das höchste Fe/Cl-Verhältnis, bei dem es stabil sein kann. Werden die Maxima der Fällungskurven gegen die „Reinheitsgrade“ der betreffenden Sole aufgetragen, so entstehen gerade Linien. Die flockende Wrkg. der techn. Kohlen zeigt sich auch, wenn die wss. Kohlesuspension in einem Kollodiumsack in das Sol eingehängt wird. Die gereinigten Kohlen haben bis zu Konz. von 0,02-molar ein sehr geringes oder überhaupt kein Adsorptionsvermögen gegenüber FeCl_3 -Lsgg., die techn. Kohlen flocken, wobei der Verlauf der Fällungskurven für Norit u. Blutkohle verschieden ist. Bei steigender Anfangskonz. an Fe_2O_3 in Ggw. von Norit wird zunächst alle hydrolyt. gebildete HCl durch das Alkali aus dem Norit neutralisiert (vollständige Fällung), bei höheren Konz. genügend HCl, daß ein Fe_2O_3 -Sol entsteht, das jedoch wegen der flockenden Wrkg. der vorhandenen Elektrolyte nicht beständig ist; im folgenden abfallenden Ast der Fällungskurve besitzt das Sol genügend stabilisierendes FeCl_3 , um der Flockungswrkg. zu widerstehen, der anschließende horizontale Ast stellt FeCl_3 -Lsgg. von abnehmendem Hydrolysegrad oder Fe_2O_3 -Sole von abnehmendem Reinheitsgrad dar. Der Mechanismus der Wrkg. von techn. Blutkohle auf FeCl_3 -Lsg. besteht wahrscheinlich hauptsächlich in der Rk. der hydrolyt. gebildeten HCl mit Ca-Silicat aus der Kohle unter Freiwerden von SiO_2 u. CaCl_2 u. Fällung des Fe als Fe_2O_3 oder bas. Silicat. Gereinigter Norit adsorbiert HCl nur in geringem Grade, techn. Norit viel mehr, wobei es sich vorwiegend um eine „Austauschadsorption“, metathet. Rk. zwischen HCl u. einer Ca-Verb. der Kohle handelt. Die acidimetr. u. gravimetr. (Best. des Cl als AgCl) HCl-Adsorptionskurven sind beträchtlich verschieden u. zeigen, daß bis 0,004-mol. HCl nur ca. $\frac{1}{4}$ soviel Mole Cl' als H' entfernt werden. (Colloid Symposium Monograph 4 [1926]. 328—53. New York City, Columbia Univ.) KRÜGER.

M. Crespi, *Die Dichte des wasserfreien Chromchlorids und die Adsorption des Wasserdampfs der Atmosphäre an ihm*. Es werden an CrCl_3 -Proben in verschiedenem Hydratisierungszustand Messungen der D. angestellt u. gezeigt, daß eine einzige Verb. mit sehr ausgeprägtem Adsorptionsvermögen für Wasserdampf vorliegt. Es lassen sich deshalb unter n. Umständen keine übereinstimmenden Werte der D. erhalten. Die W.-Adsorption erfolgt analog der von Gasen an Glaswänden. CrCl_3 gibt sein W. auch im Exsiccator über H_2SO_4 nicht ab, sondern erst beim Erhitzen über 100° , zweckmäßig auf 150° , im trocknen Luftstrom. Mit so getrockneten Proben wird die zuvor extrapolierte D.²⁵ 2,916 bestätigt. Das Mol.-Vol. des adsorbierten W. nimmt mit dessen Menge zu. (Anales Soc. Espanola Fisica Quim. 26. 152—63. Madrid, Lab. Invest. Fis.) R. K. MÜLLER.

J. J. Manley, *Über die Capillarität des Quecksilbers in Abwesenheit oberflächlicher Gasadsorptionsschichten*. Vf. stellt fest, daß die, normalerweise konvexen Oberflächen von *Quecksilbersäulen* in evakuierten Glasröhren zu konkaven Oberflächen werden, sobald die, an der Glasoberfläche haftende Gasadsorptionsschicht zum Verschwinden gebracht wird. Diese Schicht ist auch in hochevakuierten Räumen lange Zeit hindurch beständig; ihre Entfernung kann dadurch erfolgen, daß elektr. Entladungen in dem Gefäß erzeugt oder daß Hg durch dasselbe hindurchdestilliert wird. An den, so von der Adsorptionsschicht befreiten Glaswänden zeigt Hg keine Capillardepression mehr; in einem 3 mm weiten Rohr, in dem normalerweise eine Depression von 1,8 mm auftritt, tritt eine Erhöhung des Hg-Standes um 4,9 mm entsprechend etwa 64 mm Wassersäule. Somit ist die Capillardepression des Hg durch die an den Glaswänden haftende Gashaut verursacht. In anderen Fl. tritt dieser Effekt nicht auf, da sie jene

Gashaut wegzulösen vermögen. Auch nach Entfernung der Gashaut tritt aber keine typ. „Benetzung“ der Glaswand durch Hg auf. Die allmähliche Entfernung der adsorbierten Gasschicht ist sowohl mit mono- als auch mit polymolekularer Beschaffenheit derselben in Einklang zu bringen. (Philos. Magazine [7] 5. 958—62. Oxford.) FRBU.

William Hardy, *Untersuchungen über Adhäsion*. II. (I. vgl. HARDY u. NOTTAGE, C. 1926. II. 1738.) Vff. bestimmt die n. u. tangentielle Kraft, die zur Trennung eines Zylinders von einer Platte desselben oder eines anderen Materials (*Stahl, Kupfer, Glas*) notwendig ist, zwischen denen sich eine dünne Schicht von *Myristinsäure, Palmitinsäure, Caprylsäure, Octan, Eikosan, Cetylalkohol, Laurinsäure, Stearinsäure, C₂₀H₄₀, C₃₀H₆₂* oder *Octylalkohol* befindet, in Abhängigkeit von der Temp. u. dem Druck zwischen Zylinder u. Platte. Zur Herst. des Kleblings wurde das Schmiermittel bei höherer Temp. zwischen Platte u. Zylinder einfließen u. dann durch Abkühlung erstarren gelassen. Die Temp. der Schmierung u. das Alter des festen Kleblings hat fast keinen Einfluß. Bei unreinen Schmiermitteln variiert die Adhäsion in charakterist. Weise, wahrscheinlich in Zusammenhang mit der Unregelmäßigkeit der Bruchfläche in diesem Falle; Reinigung erhöht die Adhäsion für die Säuren mit langer C-Kette u. für Cetylalkohol u. erniedrigt sie für die Paraffine. Die Adhäsion ist bei den Säuren u. Cetylalkohol viel größer als bei den Paraffinen. Die Schicht des Schmiermittels besteht aus Krystallen zwischen 2 monomolekularen oder wenige Moll. dicken Adsorptionshäuten; mit fortschreitender Reinigung nimmt die Krystallgröße zu. Der Bruch erfolgt nicht an der Grenzfläche Metall-Schmiermittel, sondern je nachdem Platte u. Zylinder aus gleichem oder verschiedenem Material bestehen, an einer oder beiden Grenzflächen zwischen dem primären Film u. der Krystallplatte. Bei verschiedenen Materialien liegt die Bruchfläche näher an dem Metall mit dem schwächeren Attraktionsfeld. Wenn eine Oberfläche verunreinigt ist, erfolgt der Bruch an der verunreinigten oder an der nicht verunreinigten Oberfläche, je nachdem die Adhäsion des verunreinigenden Stoffes geringer oder stärker ist als diejenige des Schmiermittels; im 1. Fall kann die Adhäsion auf den Wert der Verunreinigung sinken, im 2. Fall wächst sie. Die Temp. beim Zerreißen war bis nahe an den F. des Schmiermittels ohne Einfluß. Der Abstand *h* zwischen der Oberfläche des Zylinders u. der Platte ändert sich nicht erheblich, wenn die Luftschicht durch eine Fl. verdrängt wird, ist unabhängig vom Zustand oder der chem. Natur der Fl., aber für verunreinigte Oberflächen in reiner Luft geringer als für reine Oberflächen. Die zur Trennung von Platte u. Zylinder erforderliche tangentielle Kraft steigt bei den Säuren u. Paraffinen linear mit dem Mol.-Gew. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie A. 118. 209—29. Lubrication Res. Committee of the Departm. of Scient. and Ind. Res.) KRÜGER.

F. L. Browne und **T. R. Truax**, *Die Stelle der Adhäsion beim Leimen von Holz*. Bei der gewöhnlichen Holzleimung spielt sowohl mechan. als spezif. Adhäsion eine Rolle. Das für die mechan. Adhäsion wesentliche Eindringen des Leims in das Lumen u. die Gefäße des Holzes tritt nur ein, wenn der fl. Leim das Holz benetzt, d. h. wenn das Leimsol an den Wänden der Holzelemente haftet. Bei Klebungen von Holz mit *Lipowitzscher Legierung* blieb beim Zerreißen der Metallfilm intakt, u. auch in die größten Gefäße waren keine merklichen Mengen Legierung eingedrungen. Imprägnierung des Holzes mit Paraffin oder mit Collodium verhinderte das Eindringen des Leims erheblich, aber nicht vollständig, bei hoher Festigkeit der Klebung. Die Annahme von MC BAIN u. HOPKINS (2. Report of the British Adhesives Res. Committee), daß bei Fehlen positiver Adsorption keine Adhäsion vorhanden sein könne, ist abzulehnen, da z. B. eine stärkere Anziehung von Holz für W. als für Gelatine sich in einer negativen Adsorption der Gelatine ausdrückt, aber nicht Anziehungskräfte zwischen Holz u. Gelatine ausschließt. Verss. an Verleimungen zahlreicher Hölzer mit verschiedenen Leimsorten u. unter verschiedenen Bedingungen zeigen, daß für feste Verleimungen ein kontinuierlicher Leimfilm zwischen den vereinigten Oberflächen erforderlich ist, daß die Dicke des Films innerhalb weiter Grenzen schwanken kann, ohne die Festigkeit zu beeinflussen, u. daß zwischen der Festigkeit u. der Eindringungstiefe keine Korrelation besteht. Im allgemeinen wächst bei geeigneten Leimungsbedingungen die Festigkeit der Klebungen mit der D. der Hölzer; bei gleichen DD. bestehen jedoch zwischen den verschiedenen Holzarten erhebliche Unterschiede. Die Tatsache, daß bei vielen Hölzern das Kernholz schwerer zu verleimen ist als das Splintholz, sowie die Zunahme der Festigkeit bei manchen Hölzern nach Vorbehandlung mit gewissen Stoffen, z. B. NaOH-Lsg. läßt sich bei Annahme spezif. Adhäsion auf den Einfluß der Extraktstoffe des Holzes zurückführen. — Vff. schlagen folgende Definition für

Leim vor: „Jeder Stoff, der als Emulsion von geeigneter Konsistenz erhalten werden kann, der eine Oberfläche benetzt u. dann durch Abkühlung, Erhitzen, Eindunsten oder chem. Rk. ein festes, elast. Gel bildet, ist als ein Leim für die betreffende Oberfläche zu betrachten.“ (Colloid Symposium Monograph 4 [1926]. 258—69. Madison [Wisconsin], U. S. Forest Products Lab.) KRÜGER.

A. Tian, *Reaktion des doppelten Umsatzes zwischen Salzdämpfen: Rauchbildung aus gasförmigen Salzen.* (Vgl. C. 1927. II. 1421.) In Analogie zu den entsprechenden Sätzen für Rkk. in Fl. stellt Vf. für die Salzbdg. in der Dampfphase folgende Sätze auf: 1. Ein Gemisch zweier Salzdämpfe, aus dessen Komponenten sich durch Austausch ein fixes oder weniger flüchtiges Salz bilden kann, strebt nach Abscheidung dieses Salzes in Form von Rauch. — Bei starker Hydrolyse, also bei Salzen mit schwachen Komponenten, tritt eine „scheinbare Verdampfung“ ein, wenn nämlich nicht das Salz verdampft, sondern seine Dissoziationsprodd. Daraus wird geschlossen: 2. Ein Gemisch zweier Salzdämpfe, aus dessen Komponenten sich durch Austausch ein Salz mit starken oder verhältnismäßig starken Komponenten bilden kann, strebt nach Abscheidung dieses Salzes in Form von Rauch. Es wird an 16 Salzgemischen die Gültigkeit dieser Regeln nachgewiesen. (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 1840—42.) R. K. MÜLLER.

[russ.] A. Okatow, *Kolloide Kieselsäure und ihre Adsorptionsfähigkeit.* Leningrad: Kriegstechn. Akademie der Roten Armee 1928. (93 S.) Rbl. 1.50.

B. Anorganische Chemie.

Winifred M. Wright, *Über die Zersetzung des Wasserstoffperoxyds an Glaspulver in Gegenwart von Salzen.* Die Zers. von H_2O_2 in wss. Lsg. (40 Millimol. im Liter) an Glaspulver (aus Jenaer Glas) vollzieht sich im Einklang mit den Angaben von ELISSAFOFF (C. 1915. II. 685) erheblich schneller bei Anwesenheit von Metallsalzen, als der Summe der Einzelwrkkg. von Glas u. Salz entspricht. Besonders wirksam sind $AgNO_3$, $CuSO_4$ u. Bleiacetat, weniger $ZnSO_4$, $HgCl_2$, Ammoniumvanadat, KJ u. $FeCl_3$. Abweichend davon verlangsamt *Sublimat* die durch das Glaspulver bedingte Katalyse. Die von ELISSAFOFF gegebene Erklärung, daß der Vorgang durch das adsorbierte Salz bzw. adsorbierte wirksame Ion viel stärker beschleunigt wird, als durch das Ion in Lsg., ist durchaus wahrscheinlich. Die Zers.-Geschwindigkeit von H_2O_2 bei Ggw. von Glaspulver u. $AgNO_3$ in verschiedenen Konz. zeigt annähernd monomolekularen Verlauf, die Konstante nimmt jedoch im Laufe der Zeit etwas ab. (Allein wirkt $AgNO_3$ ebenso wie $HgCl_2$ nur sehr schwach.) Die Adsorption des Ag-Ions in einer wss. $AgNO_3$ -Lsg. an Glaspulver folgt der gewöhnlichen Adsorptionsisotherme $a = c^{1/n}$. Die Zers.-Geschwindigkeit des H_2O_2 bei Anwesenheit von Glaspulver u. $AgNO_3$ ist der Ag-Menge proportional, die unter den gleichen Bedingungen am Glaspulver adsorbiert ist, was mit den Erfahrungen von ELISSAFOFF über die H_2O_2 -Zers. bei Ggw. von Glaspulver u. $CuSO_4$ übereinstimmt. (Ztschr. Elektrochem. 34. 298—300. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. physikal. Chem. u. Elektrochem.) BLOCH.

Carlos del Fresno, *Energetik der Bildung der Verbindung $HCl \cdot HBr$.* (Anales Soc. Espanola Fisica Quim. 26. 164—67. Oviedo. — C. 1928. I. 2240.) R. K. MÜLLER.

C. J. van Nieuwenburg und C. N. J. de Nooijer, *Untersuchungen über das Einstoffsystem SiO_2 .* II. Mitt. *Katalysatoren für die langsamen Umsetzungen.* (I. vgl. C. 1928. II. 432.) Vff. knüpfen an die Aufstellung des Phasendiagramms von FENNER (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 85. [1914]. 133) für die Stabilitätsbereiche von Quarz, Tridymit u. Cristoballit (bis 870, 1470 u. 1710°) an. Einige Autoren sind demgegenüber der Ansicht, daß Cristoballit stets metastabil ist u. beim Erhitzen auf sehr hohe Temp. stets Tridymit gebildet wird. Diese Einwände sind nicht absolut überzeugend, jedoch ist zu beachten, daß FENNERS Bestst. in Ggw. einer großen Menge von Na_2WO_4 als „Krystallisationskatalysator“ ausgeführt wurden u. sich daher eigentlich auf die SiO_2 -Seite des Systems $Na_2O \cdot WO_3 \cdot SiO_2$ beziehen; die Löslichkeit von SiO_2 in Na_2WO_4 bei höheren Temp. kann dabei unter Umständen das Bild wesentlich gegenüber reiner SiO_2 verschieben. Vff. suchen, um diese Komplikationen zu vermeiden, nach einem bedeutend wirksameren Katalysator, um dann die Stabilitätsmessungen zu wiederholen, ohne daß dabei größere Mengen einer fl. Phase auftreten. Ein solcher Katalysator wäre auch von großem techn. Interesse. Es werden zahlreiche Substanzen auf ihre katalyt. Wrkg. hin untersucht. Li_2CO_3 , etwas weniger Na_2CO_3 , K_2CO_3 u. Na_2SiF_6 erweisen sich als vorzügliche Katalysatoren. Na_2WO_4 , B_2O_3 u. P_2O_5

besitzen nur mäßigen katalyt. Einfluß. Li_2CO_3 verursacht bereits in 10/jg. Zugabe rasche Umwandlung des Reagens in Tridymit bzw. Cristoballit. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 47. 627—34. Delft, Techn. Univ.) FRANKENBURGER.

Kiyomatsu Terada, *Über die Löslichkeit von Magnesiumcarbonat in wäßrigen, kohlen säurehaltigen Lösungen.* MgO u. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ lösen sich in mit CO_2 gesätt. W. sehr rasch unter Bldg. einer übersätt. metastabilen Lsg. von $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ löst sich unter gleichen Bedingungen nur langsam u. bildet eine stabile gesätt. Lsg. Die Löslichkeitskurve ergibt für den Übergangspunkt $\text{MgCO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MgCO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ eine Temp. von $13,5^\circ$. Die bas. Carbonate lösen sich noch langsamer, ihre Löslichkeit ist von der des neutralen verschieden. Die metastabile Lsg. von $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ zers. sich, besonders rasch bei Zugabe einer kleinen Menge MgCO_3 -Kristalle, wobei unter CO_2 -Entw. $\text{MgCO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ oder bas. Carbonat ausfällt je nach Temp. $4 \text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ist außer bei Temp. nahe 0° weniger l. als $\text{MgCO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. Der Übergangspunkt $4 \text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ liegt bei etwa 29° . Mit CO_2 unter höherem Druck wurde die Löslichkeit von MgO größer gefunden als von früheren Autoren, anscheinend kann unter höherem CO_2 -Druck die Konz. der wahren metastabilen gesätt. Lsg. höher sein. (Bull. Inst. physical chem. Res. [Abstracts], Tokyo 1. 41—42.) R. K. MÜLLER.

Alfred Schulze, *Hat das Aluminium einen Umwandlungspunkt?* Auf Grund von Messungen des elektr. Widerstandes an Al verschiedenen Reinheitsgrades wird gezeigt, daß ein Umwandlungspunkt bis 610° nicht vorhanden ist. Die graph. Darst. (Widerstand gegen Temp.) zeigt für 99,6 u. 99,9% Al oberhalb 400° den auf den Siegeh. zurückzuführenden Knick. Messungen der therm. Ausdehnung zeigten an 99,6% Al keine diesem Knick entsprechende Unregelmäßigkeit, so daß geschlossen werden kann, daß die therm. Ausdehnung — wenigstens für Al — keine geeignete Größe zur Unters. von Konst.-Änderungen ist. (Ztschr. Physik 49. 146—54. Physikal.-Techn. Reichsanstalt.) LESZYNSKI.

Karl Jellinek und Boris Potiechin, *Über die Reduktion von Metalloxyden, insbesondere über das Gleichgewicht der Reaktion: $\text{Zn} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{ZnO} + \text{CO}$.* (Vgl. JELLINEK, ULOTH, C. 1926. II. 355.) Die Gleichgewichte bei der Red. von Metalloxyden mit H_2 (zur Ermittlung der Sauerstoffkonzentrationen der Metalle) mittels der Strömungsmethode sind im Gegensatz zu den Gleichgewichten bei Sulfiden u. Halogeniden nicht leicht reproduzierbar. Bei CdO sind (nach JELLINEK u. VON PODJASKI), um 1 Mol. mit H_2 zu reduzieren, 21 500 cal. zuzuführen: die Bildungswärme von 1 Mol. CdO berechnet sich danach zu +79 000 cal. Sb_2O_4 wird durch H_2 zuerst zu Sb_2O_3 u. erst später zu Sb reduziert. Die Versuchsdaten (Zus. der abziehenden Gasphase) schwanken hier noch stärker als bei CdO . Daher wurde die Red. mittels CO vorgenommen. Zur Best. des Gleichgewichtes $\text{Zn} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{ZnO} + \text{CO}$ wurde bei 400 bis 600° reine CO_2 über ein Gemenge von reinem Zn u. reinem ZnO im elektr. geheizten Ofen geleitet. Bei diesen Temp. u. 1 at Druck sind nahe 100 Vol.-% CO im Gleichgewicht vorhanden. Die Best. von der CO -Seite her ergab, daß bei 565° u. 1 at Druck mindestens 0,2 Vol.-% CO_2 im Gleichgewicht vorhanden sind. Da MAIER u. RALSTON (C. 1927. II. 628) nur 0,05% fanden, scheint die Metalloxydmodifikation auch hier wie bei der Red. mit H_2 eine wichtige Rolle zu spielen. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 173. 164—68. Danzig, Techn. Hochsch.) BLOCH.

G. Tammann und C. Wilson, *Die Abhängigkeit der Abscheidungsgeschwindigkeit des RaF von der Natur und dem Zustande des fallenden Metalls.* Harte Metalle, die unedler sind als die gleichen Metalle im weichen Zustand, werden edlere Metalle mit größerer Geschwindigkeit aus ihren Lsgg. fallen, als die weichen. Die Vf. benutzen zum Nachweis verschiedener Fällungsgeschwindigkeiten als in Lsg. befindliches edleres Metall, das in sehr geringer Konz. vorhanden u. nach Fällung in sehr geringen Mengen mit genügender Genauigkeit bestimmbare RaF . Für die Fällung gilt $k = 2,3026 v/F \cdot t \cdot \log a/(a-x)$, worin bedeutet a die ursprünglich vorhandene, x die zur Zeit t gefällte Menge RaF , F die Oberfläche des fallenden Metalls u. v das Vol. der Lsg., in welcher die Menge a vorhanden ist. Zur Best. der gefällten RaF -Menge wird das Metallblech mit der gefällten RaF -Menge immer an dieselbe Stelle eines Elektroskops gebracht u. die Zeit ermittelt, in der das Goldblättchen an der Skala eines Ablesemikroskopes um einen gewissen Betrag abfällt. Die pro Minute berechneten Skalenteile des Abfalls sind proportional der gefällten RaF -Menge. Die RaF -haltige Lsg. war aus einem RaF -haltigen Bleinitrat hergestellt. — Cu u. Ni fallen fast alle auf ihre Oberfläche treffenden RaF -Atome, Ag u. weiches Fe dagegen, nur einen Teil. Bei

den Metallen, welche nicht alle RaF-Atome fällen, tritt deutlich ein Unterschied in der Fällungsgeschwindigkeit zwischen dem harten u. dem weichen Zustand hervor; die Fällungsgeschwindigkeit des harten Metalls ist größer als die des weichen. Die unedleren Metalle fällen RaF mit einer Geschwindigkeit, die proportional ist der Konz. des RaF, während die Fällungsgeschwindigkeit bei den edleren Metallen angenähert mit der Wurzel der Konz. wächst. *Au*, *Pd* u. *Pt* adsorbieren RaF — die Abscheidung des RaF aus seinen Lsgg. durch edlere Metalle als RaF selbst ist nicht eine galvan. Fällung, sondern eine Adsorption — im harten Zustand (geschmirgelt) etwa doppelt so viel als im weichen (getempert). Derselbe Unterschied besteht auch bei geschmirgelten u. den in H_2 6 Stdn. bei 800° erhitzten *Cu-Au*- u. bei den *Ag-Au*-Legierungen. Das sich von selbst aktivierende *Cr* fällt im akt. Zustande RaF, im passiven adsorbiert es nur sehr geringe Mengen; seine Legierungen mit den ferromagnet. Metallen (*Fe*, *Ni*, *Co*) fällen RaF, wenn sie sich von selbst passiviert haben, nicht, wohl aber im akt. Zustand, wie die an *Cr* armen Legierungen. — Für die beiden Vorgänge, die galvan. Fällung u. die Adsorption, ist also gezeigt, daß auf der Oberfläche harter Bleche ein Teil der Atome aktiver ist als die Atome auf der Oberfläche der weichen Bleche. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 173. 137—55. Göttingen, Univ.) BLOCH.

G. Tammann und **C. Wilson**, *Über die Änderung des galvanischen Potentials der Metalle, die Farbenänderung und die Widerstandsänderung gewisser Gold-Silber-Kupfer-Legierungen bei der Kaltbearbeitung*. Die Erscheinung, daß hartes *Cu* unedler ist als weiches, ist wohl eine allgemeine bei Metallen. Diese Erscheinung wird von den Vff. an der galvan. Potentialdifferenz zwischen harten u. weichen Metallen verfolgt. Metallbleche werden in den harten Zustand übergeführt durch Schmirgeln, eine starke Kaltbearbeitung. Durch Schmirgeln wird das Potential eines Metallstücks unedler. Beim Ablösen der geschmirgelten Schicht durch Auflösen verschwindet das unedlere Potential. Auch beim Erhitzen wird das Potential wieder edler, u. zwar nimmt wie der elektr. Widerstand auch das Potential von 200 — 500° beim *Cu* vom unedleren Wert des harten bis auf den edleren Wert des weichen ab. — Manche *Au-Ag-Cu*-Legierungen werden durch Walzen deutlich gelber. Beim Erhitzen beginnt von 200° an dieser gelbliche Ton zu verschwinden. Bei dieser Temp. beginnt auch der elektr. Widerstand abzunehmen u. erreicht dann wie bei den Komponenten ein Minimum. Bei den Komponenten wächst dann der Widerstand bis in die Nähe ihrer Schmelztemp., bei den Legierungen aber nimmt er schon früher nochmals ab u. diese Abnahme ist vom Auftreten eines weißlichen Farbtones begleitet. Mit der Änderung des elektr. Widerstandes u. der Farbe nimmt von 200° an auch die Härte ab. Bei allen Legierungen bleibt die Hochglanzpolitur bis 600° erhalten. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 173. 156—63. Göttingen, Univ.) BLOCH.

H. Gall und **G. Lehmann**, *Bemerkungen zu der Arbeit von H. Remy und A. Lührs: Über die Chloride des Ruthens*. REMY u. LÜHRS stimmen nach ihrem neuesten Befund (C. 1928. I. 2921), wonach die bei vollständiger Red. gebildete blaue Lsg. das Ruthen im zweiwertigen Zustand enthält, den früher geäußerten Ansichten der Vff. zu. Die Darst. von *Ruthenium(III)chlorid* wird mitgeteilt. Die von REMY neuerdings dem dreiwertigen Ru, dessen Chlorid bisher als braun gefärbt angegeben wird, zugeschriebene grüne Farbe kann vielleicht für einen Komplex $Ru(III) [Ru(II)Cl_2]$ herangezogen werden. Der Zweifel von ZINTL u. ZAIMIS (C. 1927. I. 2720), daß der blauen Lsg. ein zweiwertiges Ru-Ion zugrundeliegt, sind unberechtigt u. durch fehlerhafte Messung bzw. Auslegung des Potentialabfalls bei der Red. zu erklären. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 1573—76. München, Techn. Hochschule.) BLOCH.

Karl A. Hofmann, Lehrbuch der anorganischen Chemie. 6. Aufl. Braunschweig: F. Vieweg & Sohn 1928. (XV, 784 S.) gr. 8^o. M. 20.—; Lw. M. 23.—.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

K. H. Scheumann, *Julius Hirschwald † zugleich ein Beitrag zur Geschichte seiner Institute*. Nachruf auf den am 14. April 1928 verstorbenen Mineralogen. (Ztbl. Mineral., Geol. Paläont., Abt. A. 1928. 242—52. Charlottenburg.) ENSZLIN.

V. M. Goldschmidt, *Über die Raumerfüllung der Atome (Ionen) in Kristallen und über das Wesen der Lithosphäre*. Vf. erörtert die geometr. Grundlagen betreffend die Existenz einfacher additiver Beziehungen im Raumbedarf fester Körper an Ionen-gittern binärer Verb. der Formel AX, wie NaCl oder MgO. Es wird der Einfluß der

Ionengröße auf das Molekularvol. untersucht; als Beispiele werden die Bromide von *Li*, *Na*, *K* u. *Rb* gewählt. Eine Verb. AX vom NaCl-Typus zeigt die dichteste Raumerfüllung wenn $R_A : R_X = 0,41$. Dieser Fall ist beim LiBr u. beim Mg-Selenid annähernd erfüllt. Eine Verb. AX vom NaCl-Typus besitzt die am wenigsten dichte Raumerfüllung, wenn beide Bausteinsorten gleich groß sind, also $R_A = R_X$. Der O_2 ist das einzige wichtige Anion der Lithosphäre. Er wird als zweiwertig negativ, mit dem Radius 1,32 Å betrachtet. Die ganze Lithosphäre, bestehend aus Silicaten u. Oxyden, ist als eine Packung von O_2 aufzufassen. Das spezif. Gewicht einer dichtesten Packung kugelförmiger O-Ionen würde 2,03 betragen. Dieses spezif. Gewicht wird durch Einlagerung von Kationen modifiziert, deren Ladungen den Zusammenhalt des ganzen Gebildes bewirken, in bezug auf wirkliche Raumbanspruchung nur eine ganz untergeordnete Rolle spielen. (Neues Jahrb. Mineral., Geol., Paläont. Beilage Abt. A. 57. 1119—30. Oslo, Univ.)

K. WOLF.

—, *Über einige neue feuerfeste Stoffe, welche sich noch in der Entwicklung befinden.* Der *Diaspor*, der in Missouri in großer Reinheit gewonnen wird, läßt sich gut als feuerfestes Mineral verwenden. Er hat aber den großen Nachteil, daß er bei langer Beanspruchung sehr stark schwindet unter Übergang in α -Korund mit der D. 4, während der β -Korund dieselbe D. (3,35) wie der Diaspor besitzt. Bis jetzt sind aber die Bedingungen des Übergangs von Diaspor in β -Korund nicht bekannt. Zu den feuerfesten Mineralien vom Mullittyp gehört der *Cyanit*. Der letztere geht beim Erhitzen auf 2400—2600° in Mullit über unter starker Volumzunahme (15%). Derselbe wird auch mit anderen Stoffen vermischt u. zu Briquets gebrannt. Ein solches zeigte beim Erhitzen auf 2800° keinerlei lineare Ausdehnung. Ein Cyanit-Diaspor-Ton-Brikett widerstand einer dem Kegel 32 entsprechenden Hitze. Gebrannter Cyanit kann unter Verwendung von Zusätzen auch als Isolator bei hohen Temp. gebraucht werden. Erhitzt man einen Cyanitkristall, so bilden sich zunächst an der Oberfläche Mullitkristalle, welche in den Cyanit hineinwachsen. Durch die dabei stattfindende Volumvergrößerung zerfällt der Kristall sobald die Umwandlung in die Nähe des Zentrums gelangt. Auf diese Weise entstehen die sogen. Sanduhrstrukturen. Totgebrannter, gemahlener *Dolomitmikler*, welcher ebenfalls zu feuerfesten Steinen verarbeitet wird, hat den Nachteil, daß er mit SiO_2 unter Bldg. von $2CaO \cdot SiO_2$ reagiert, das beim Abkühlen zu einem Pulver zerfällt. *Chromdiaspor* wird in Gemischen von 90% Ton u. 10% Cr_2O_3 u. 80% Cr_2O_3 u. 20% Ton verarbeitet. Die Schlacke dringt in ersteres stark ein, die Erosion ist aber gering. Letztere leisten dem Eindringen der Schlacke starken Widerstand u. zeigen noch geringeren Verschleiß. F. P. über Konus 30. (Engin. Mining Journ. 125. 982—83. 1023.)

ENSZLIN.

—, *Gilsonit, eine besondere Mineralart.* Der *Gilsonit*, welcher in der Uintah Senkung, Utah, abgebaut wird, kommt in homogenen, pechschwarzen Massen mit muschligem Bruch in Adern vor. Das unreinere Oberflächenmineral schm. bei etwa 368°, während das reinere bereits bei 243° fl. wird. Dies letztere wird zu hochwertigen Farben, Überzügen u. elektr. Isolatoren verarbeitet. D. 1,035. Härte 2. Der *Gilsonit* ist unl. in W., wird von Säuren nicht angegriffen, löst sich in A., Terpentin, CS_2 u. Schwefel. Eingehen auf die Theorie der Entstehung des Minerals. (Journ. Franklin Inst. 206. 107—09.)

ENSZLIN.

Paul Ramdohr, *Klockmannit, ein neues natürliches Kupferselenid.* Das von KLOCKMANN beschriebene Mineral *Umangit* wurde im Originalmaterial untersucht, wobei sich herausstellte, daß es tatsächlich nicht mit dem in der Literatur bekannten Mineral ident. ist. Auch die Harzer Stufen zeigen nicht den für *Umangit* charakterist. roten Ton. Es ist ein neues, wie Vf. auch aus den komplizierten Analysen zeigen konnte, bisher unbeschriebenes Mineral der Zus. $CuSe$, welches dem Mineralogen F. KLOCKMANN zu Ehren *Klockmannit* benannt wurde. Seine wichtigsten Daten sind verglichen mit denen von *Umangit* (in Klammern): wahrscheinlich hexagonal (hexagonal?) D. ≈ 5 (?) (5,62? rein), Farbe derb metall. schiefergrau (tief rotviolett), angelaufen schwarzblau (blauviolett bis fast blauschwarz), Reflexionspleochroismus mit Immersion O dunkelgrauoliv, E grauweiß (O schmutzig rotviolett, E blaugrau), ohne Immersion Reflexionsvermögen beträchtlich herabgesetzt, O dunkelbraungrau, E graublauweiß (Reflexionsvermögen wenig herabgesetzt, O leuchtend violettrot, E stumpf grau mit leicht blauem Unterton). (Ztbl. Mineral., Geol. Paläont., Abt. A. 1928. 225—32. Aachen.)

ENSZLIN.

Masatake Kosaki, *Über die seltenen Erden japanischer Wolframite.* 2 japan. *Wolframitproben* wurden genau analysiert. Die eine, von Akenobe, gehört der Ferberit-

variation an u. enthält 0,10% seltene Erden, die nicht näher bestimmt wurden, die andere, von Takatori, enthält 0,04%, nach dem Spektrum Sc, Y u. Ho, sie scheint dem Zinnwalder Wolframit nahezukommen. (Bull. Inst. physical chem. Res. [Abstracts], Tokyo 1. 50.)
R. K. MÜLLER.

Georg Frebold, *Beiträge zur Kenntnis der Erzlagerstätten des Harzes. V. Über verlegte Reliktstrukturen im Rammelsberger Meliererz.* (IV. vgl. C. 1928. I. 3045.) Durch Entdeckung der Reliktstruktur ist Vf. der eindeutige Nachweis für die Metamorphose des Rammelsberger Erzlagers gelungen, welches dem oberen Bereich der Epizone angehört. (Ztrbl. Mineral., Geol. Paläont., Abt. A. 1928. 260—61. Hannover.)
ENSZLIN.

L. Finckh, *Über die Beziehungen zwischen Gabbro und Essexit und die Abhängigkeit der Entwicklung gabbroider Magmen von tektonischen Vorgängen.* Vf. nimmt ein einheitliches, verhältnismäßig alkalireiches (vielleicht monzonit-essexit.) Erdmagma an, aus dem sich durch Differentiation einzelne Teilmagmen der atlant. Sippe entwickeln. Näheres Eingehen auf die Differentiation unter dem Einfluß tekton. Vorgänge unter Stoffaufnahme u. Stoffabwanderung. (Ztrbl. Mineral., Geol. Paläont., Abt. A. 1928. 233—42. Berlin.)
ENSZLIN.

—, *Kentucky Gesteinsasphalt.* In Kentucky kommen Sandsteine vor, welche mit Rückständen aus Petroleum derart durchsetzt sind, daß sie als natürliche Asphaltvorkk. abgebaut werden. Der Gehalt an Bitumen beträgt 5—15%, im Durchschnitt 7—9%. (Engin. Mining Journ. 125. 1011—13.)
ENSZLIN.

K. Stockfisch, *Zur Kenntnis der Erdgase.* Die Unters. des Gases einer Erdölquelle bei Oberg, das aus etwa 2—300 m Teufe aus den Schichten des braunen Jura stammt, ergab dessen Zugehörigkeit zur Gruppe der Erdölgase; es besteht zu 0,1 Vol.-% aus CO_2 , enthält 0,5% Olefine, 0,4% O_2 , 7,0% Methan u. 82,0% Äthan u. Homologe, sowie 10% N_2 . Es entweicht in einer Menge von 30 cbm in 24 Stdn. Gleichfalls als Erdölgase sind die Vorkk. im Bezirk Hänigsen-Obershagen anzusprechen. Die Menge des dort entweichenden Erdgases ist so beträchtlich, daß es techn. verwertet wird. Auch die Gase der Bohrung 3a Ascheberg (Westfalen) sind als Erdölgase anzusehen. — Ein Gas, dessen Entstehung dem Inkohlungsprozeß zu verdanken ist, wurde bei Aussendeich in Oldenburg erbohrt. Es entströmt einer Kies- u. Sandschicht aus 20—25 m Teufe u. wird zum Heizen u. zum Betrieb von Motoren verwandt. Es besteht aus 9% CO_2 , 0,2% O_2 , 78,1% CH_4 u. 12,7% N_2 . Sein Heizwert beträgt 6700 Cal. Gase ähnlicher Zus. finden sich auch in größeren Teufen, so bei Oldershausen (Winsen a. d. L.) in 1000 m. — Nicht eindeutig erklärbar ist die Entstehung der Gasquellen von Gramzow in der Uckermark. Das dort ausströmende Gas besteht aus 1,8% CO_2 , 1,00% O_2 u. 97,2% N_2 . Vf. hält die Entstehung des N_2 durch Zers. organ. Substanz für möglich; auch können sie als N_2 -reiche Gase atmosphär. Ursprungs aufgefaßt werden; danach wäre ihre Bldg. der im Regenwasser gel. Luft zuzuschreiben, deren O_2 durch chem. Rkk. verbraucht wurde, während der N_2 sich in Spalten u. Klüften angesammelt haben könnte. Für diese Bldg. spricht auch das Gasvork. der Gemarkung Altwistedt, Kreis Bremervörde, wo nach Durchbohrung einer Lehmschicht ein Gas ähnlicher Zus. austrat u. wo in größerer Tiefe W. angetroffen wurde. (Ztschr. angew. Chem. 41. 472—75. Petroleum 24. 907—10. Berlin, Preuß. Geolog. Landesanstalt.)
SIEBERT.

Const. A. Kténas, *Über das Vorkommen von Alkali-Laven im nördlichen Ägäischen Meer.* Die Alkalilaven werden im nördlichen Ägäischen Meer in einem bestimmten Gebiet angetroffen, in dem Caloyeri, die Insel Haghios Eustratios u. der Vulkan Emborios auf dem nördlichen Teil der Insel Chios liegt. (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 1631—33.)
ENSZLIN.

Handbuch der Mineralchemie, hrsg. von Cornelius Doelter u. Hans Leitmeier. Bd. 4, 13. <Bog. 61—70.> (S. 1105—1120.) Dresden: Th. Steinkopf 1928. gr. 8°. M. 8.—

D. Organische Chemie.

Harry F. Lewis, Robert Hendricks und G. Robert Yohe, *Die Wurtzsche Reaktion. Bei der Darstellung des Octans mitspielende Faktoren.* Um die Wichtigkeit der verschiedenen Faktoren zu studieren, die bei der Bldg. des Octans aus Butylbromid mitspielen, wurde der Einfluß der relativen Menge von Na u. Butylbromid, der Menge des Lösungsm. (Ä.), der Temp., der Zeit, der Oberfläche u. Verteilung des Na, der Trockenheit der Reagentien, der Bewegung, des Methylcyanids u. der Art der Ent-

fernung des Octans aus der Rk.-Masse untersucht. Auf Grund dieser Vers. konnte ein Verf. angegeben werden, daß, auf Butylbromid bezogen, 65—70% Octan vom Kp. 124,2—124,8, $n_D^{20} = 1,3961$ u. $d_4^{20} = 0,7044$ ergibt. Es ergab sich, daß optimale Ausbeuten erhalten werden, wenn Na im Überschuß angewendet wird, der Überschuß braucht nicht größer als 50 Mol.-% zu sein. Das gilt für 2 mm Draht, Schrot oder Späne. Auf 1 Vol. Ä. sind 2 $\frac{1}{2}$ Volumina Butylbromid nötig, um das Rk.-Gemisch genügend flüssig zu erhalten. Mehr ist unnötig u. weniger kann zu Octanverlusten durch lokale Überhitzung infolge ungenügender Rührung führen. Niedrige Temp. scheint die Bldg. des Octans zu begünstigen; höhere Temp. gibt größere Mengen ungesätt. KW-stoffe. Bei 0° werden hohe Ausbeuten an Octan erhalten. Bei dieser Temp. wird das blaue Zwischenprod. nicht gebildet. Ein Vers., höhere Äther als Lösungsm. zu verwenden, war erfolglos wegen der Schwierigkeit der Trennung derselben vom Octan. Die Äther bis zum *Isoamyläther* sind gegen die Wrkg. von Na mehrere Stdn. bei Rückflusstemp. beständig. Jede Arbeitsart hat eine maximale Zeit für eine maximale Ausbeute. Zu lange Versuchszeit kann Octanverluste herbeiführen, denn Octan scheint auf Na bei der Siedetem. langsam einzuwirken. Je feiner der Na-Draht u. je größer somit die Oberfläche, desto schneller ist die Bldg. des Octans. Draht von weniger als 0,5 mm ist aber schwer auf der gewöhnlichen Na-Pressen herzustellen. Draht von 2 mm genügt meist. Spuren W. im Rk.-Gemisch drücken die Ausbeute mehr als zu erwarten herab. Andererseits gibt Ä., der mit W. gewaschen, mit P₂O₅ getrocknet u. über Na dest. wurde, nicht so viel Octan wie Ä., der über CaCl₂ getrocknet u. über Na dest. wurde. Rühren beschleunigt die octanbildende Rk. Methylcyanid hat keine positive Wrkg. auf die Bldg. des Octans. Tatsächlich wurde kein Octan von einem Rk.-Gemisch erhalten, das 5 Tropfen Cyanid enthält. Kleine Mengen Octan werden leicht aus dem Rk.-Gemisch durch Dest. am Schluß des Versuchs erhalten. Größere Mengen werden erhalten, nachdem das Na erst mit verd. A. oder W. zerstört wurde. Große Mengen Octan können folgendermaßen dargestellt werden: 20 Moll. Ä., die über CaCl₂ getrocknet u. über Na dest. wurden, werden im 5 l Rundkolben mit 12,1 Moll. Na-Spänen u. 8,3 Moll. trockenem Butylbromid versetzt. Die Mischung wird unter Bewegen am Rückflusskühler 10 Stdn. gekocht u. dann das überschüssige Na durch langsamen Zusatz von W. zerstört. Die Fl.-Schichten werden getrennt, die äth. Schicht wird mit CaCl₂ getrocknet u. fraktioniert dest. Neben Octan wird *Buten* u. wahrscheinlich *Dodecan* u. *Hexadecan* gebildet. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 1993—98. Mount Vernon, Iowa, Cornell Coll.)

KINDSCHER.

Donald W. Mac Corquodale und **Homer Adkins**, *Eine organische Titan^{III}-Verbindung und eine neue Methode zur Herstellung von Titan^{III}-Salzlösungen*. Eine organ. dreiwertige Ti-Verb. konnte in unreinem Zustande durch Red. einer alkoh. Lsg. von *Tetraäthyltitanat* mit Na erhalten werden. Diese dunkelblaue Verb. wirkt als Red.-Mittel, z. B. für arom. Nitroverb. u. arom. Aldehyde, wenn sie in Form einer Suspension in absol. A. angewendet wird. Sie löst sich in HCl oder verd. H₂SO₄ unter Bldg. von Ti^{III}-Salzen. Die so erhaltenen Lsgg. sind frei von Fe oder anderen metall. Verunreinigungen. Wird das trockene Äthyltitanit der Luft ausgesetzt, so wird es schnell olivgrün u. dann weiß, wobei deutlicher Geruch nach Acetaldehyd auftritt. Die Analyse gab zu niedrige Werte für Ti^{III}. Eine Probe, die im H₂-Strom verschiedene Stdn. mit absol. A. gekocht wurde, gab 21,31 u. 20,77% von Ti^{III} an Stelle der theoret. Werte von 26,25%. Dies würde einer Mischung von ca. 80% von Äthyltitanit (C₂H₅)₂TiO₂ u. 20% Äthyltitanat (C₂H₅)₄TiO₄ entsprechen. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 1938 bis 1939. Madison, Wisconsin, Univ.)

KINDSCHER.

E. Rupp und **H. Schlee**, *Über Formaldehydbildung bei der Reduktion der Kohlensäure durch Wasserstoffperoxyd. Berichtigung*. (Vgl. C. 1926. II. 2288.) Wenn man H₂O₂ vorher dest., so fehlt in NaHCO₃-Lsg. auch bei Ggw. von etwas Fe-Salz die Bldg. von Formaldehyd. Dieser dürfte aus organ. Stoffen stammen, die dem H₂O₂ zur Stabilisierung zugesetzt sind. — Also auch Fe-haltige H₂O₂-Lsgg. vermögen CO₂ nicht zu Formaldehyd zu reduzieren. (Biochem. Ztschr. 181. [1927]. 250.)

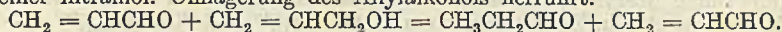
F. MÜLLER.

Harold Hibbert, **W. F. Gillespie** und **R. E. Montonna**, *Untersuchungen über Reaktionen der Kohlehydrate und Polysaccharide*. XIV. *Polymerisation der Aldehyde*. (XIII. vgl. C. 1928. I. 3048.) *Chloral* allein oder besser in Ggw. einer Spur HCl kondensiert sich mit *Acetaldehyd*, *Propionaldehyd*, *Isobutyraldehyd* u. *Trimethylacetaldehyd* unter Bldg. gemischter Paraldehyde des allgemeinen Typus [2RCHO + CCl₃CHO]. Diese sind beständige kristalline Prodd., die in W. unl. sind, u. die beim Stehen keine Neigung zur Veränderung zeigen. Beim fortgesetzten Kochen mit H₂SO₄

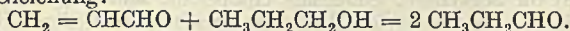
zersetzen sie sich, sind aber gegen Alkali sehr beständig. Alle Vers., gemischte Paraldehyde mit 3 verschiedenen Aldehyden herzustellen, waren erfolglos. So wurde mit mol. Verhältnissen von Isobutyraldehyd, Propionaldehyd u. Chloral an Stelle des erwarteten Paraldehyds ein Gemisch erhalten, das aus einem Paraldehyd: 2 Moll. Diisobutyraldehyd mit 1 Mol. Chloral, u. einem Paraldehyd: 2 Moll. Propionaldehyd mit 1 Mol. Chloral bestand. Auch Vers., Chloral durch Bromacetaldehyd zu ersetzen, waren erfolglos.

Versuche. *Paraldehyd aus Trimethylacetaldehyd u. Chloral*, $\text{CCl}_3\text{CHO} + 2(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{CHO}$. F. 114—115° aus h. A. — *Paraldehyd aus Propionaldehyd u. Chloral*, $\text{CCl}_3\text{CHO} + 2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$. F. 62,5°. — *Paraldehyd aus Isobutyraldehyd u. Chloral*, $\text{CCl}_3\text{CHO} + 2(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CHO}$. Nadeln aus 80%ig. A., F. 68,5—69°. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 1950—55. Montreal, Canada, Univ.) KINDSCHER.

Paul E. Weston und Homer Adkins, *Katalyse bei der Umwandlung von Allylalkohol und Acrolein in Propionaldehyd*. Benutzt wurde ein ZnO- u. Al_2O_3 -Katalysator, u. zwar wurde das Verh. von Allylalkohol u. seiner Gemische mit Acrolein über ZnO u. von Acrolein u. *n*-Propylalkohol über Tonerde studiert. Es ergab sich, daß die Bldg. des Propionaldehyds aus Allylalkohol über ZnO wenigstens zum Teil aus der Rk. des Allylalkohols mit dem Acrolein u. nicht von der Hydrogenisation des Acroleins oder einer intramol. Umlagerung des Allylalkohols herrührt.

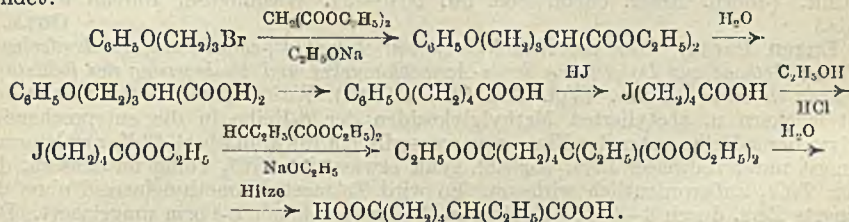


n-Propylalkohol liefert über ZnO Propionaldehyd, während diese Rk. über Tonerde nicht stattfindet. Hier wurden bei 330° nur Spuren des Aldehyds gebildet. Wurde dann eine 10%ig. Lsg. von Acrolein in *n*-Propylalkohol verwendet, so erfolgte die Rk. nach folgender Gleichung:



Da aber Tonerde nicht die Bldg. von H aus Propylalkohol katalysiert u. so keine Möglichkeit einer Hydrogenisation des Acroleins besteht, so ist es möglich, daß ein Teil des über ZnO aus Allylalkohol gebildeten Propionaldehyds einer intramol. Umlagerung oder irgendeinem anderen Mechanismus entstammt. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 1930—35. Madison, Wisconsin, Univ.) KINDSCHER.

Albert S. Carter, *Die Synthese der Heptandicarbonsäure-1,5*. Bei der Kondensation von Äthylmalonsäurediäthylester mit Trimethylenbromid u. darauffolgender Kondensation mit Malonsäurediäthylester entstand nach Hydrolyse u. teilweiser Decarboxylierung ein Prod., aus dem Nonantetracarbonsäure-3,3,7,7 isoliert werden konnte. Um die Kondensation von 2 Moll. Malonsäureester mit Trimethylenbromid zu vermeiden, wurde folgendes Verf. zur Darst. der Heptandicarbonsäure-1,5 verwendet:



Versuche. *δ -Phenoxypropylmalonsäure*. Aus Diäthylmalonat u. Phenoxypropylbromid in A. + Na entstand der Diäthylester (Kp.₂₀ 228—235°), der mit NaOH in die Säure übergeführt wurde. F. 72—78° aus h. W. — *δ -Phenoxyvaleriansäure*, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3$. Aus vorst. Verb. bei 175°. F. 55—56° aus PAe. *Ag-Salz*. — *δ -Jodvaleriansäure*. Aus vorst. Verb. beim Kochen mit HJ. Weiße Nadeln aus PAe., F. 54—56°. *Äthylester*, $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2\text{J}$. Kp.₂₀ 108—118°. — *Heptantricarbonsäure-1,5,5*. Aus vorst. Ester u. Äthylmalonsäurediäthylester + NaOC_2H_5 entsteht der Triäthylester (Kp.₂₀ 195—200°), der mit NaOH die Säure gab. F. 86—88°. — *Heptandicarbonsäure-1,5*, $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_4$. Durch Erhitzen vorst. Säure auf 140—180°. F. 41,5—43,0°. *Di-Ag-Salz*. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 1967—70. Wilmington, Delaware, Univ.) KINDSCHER.

Ronald B. Mc Kinnis, *Eine Untersuchung der hypothetischen gebundenen Pentose und der sogenannten freien Pentose unter Bezug auf die Zusammensetzung des Pektins*. Pentosen werden allgemein als Bestandteile der Blätter u. anderer Pflanzenteile angenommen u. werden eingeteilt in eine hypothet. gebundene Form als Bestandteil von komplexen Substanzen, wie Glykosiden, Nucleinsäuren u. als anhydridartige

Kondensationsprod. von unbekanntem Mol.-Gew. u. ebensolcher Struktur. Nach einer vorläufigen Prüfung schien es möglich, daß die Hauptquelle für Pentosen in Äpfeln Pektine u. Hemicellulosen sind. Das Vork. von freien Pentosen würde danach von der Hydrolyse der Pektine abhängig sein. Um aber freie Pentosen bestimmen zu können, muß erst eine Trennung von Pektin, Pektinsäuren u. Galakturonsäure erfolgen, weil diese beträchtliche Mengen an Furfurol geben. Diese Trennung kann am besten mit 95%ig. A. erfolgen, wobei die freien Pentosen mit den Hexosen in den A. gehen. Solche Extrakte gaben bei Äpfeln keinen bestimmbar. Nd. von Furfurolphloroglucid, so daß freie Pentosen abwesend sind oder nur in sehr kleinen Mengen zugegen sein können. Aber auch das Apfelpektin enthält keine Pentosen. Das hierbei erhaltene Furfurol wird aus Arabinose gebildet, die der Galakturonsäure entstammt. Arabinose ist somit nur ein Zwischenprod. bei der Bldg. des Furfurols aus Galakturonsäure. Mit schwachen Säuren kann auch etwas Arabinose vor der Zers. erhalten werden. Die Digalakturonsäure ist wahrscheinlich eine Verb., die durch Austritt von 1 Mol. W. aus 2 Moll. d-Galakturonsäure entsteht u. das Pektin aufbaut. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 1911—15. Pittsburgh [Penn.], Univ.)

KINDSCHER.

F. P. Phelps und C. S. Hudson, *Beziehungen zwischen Drehungsvermögen und Struktur in der Zuckergruppe*. XVIII. α -Methyl-d-lyxosidtriacetat. (XVII. vgl. C. 1926. II. 2415.) Durch Acetylierung von α -Methyl-d-lyxosid in Pyridin haben Vff. sein Triacetat dargestellt. Aus h. W. Krystalle vom F. 96°. $[\alpha]_D^{20} = +30,1^\circ$, $[\alpha]_{578}^{20} = +31,7^\circ$, $[\alpha]_{546}^{20} = +35,8^\circ$, $[\alpha]_{436}^{20} = +62,0^\circ$ (Chlf.). Da hier ebenso wie bei den Muttersubstanzen die Differenz der Mol.-Drehungen von Triacetyl- α -methyl-d-xylosid u. Triacetyl- α -methyl-d-lyxosid (25,970) sehr viel größer ist, als der epimeren Drehungsdifferenz (11,300) für acetylierte Glucoside entspricht, schließen Vff., daß die beiden Triacetate, sowie die beiden freien Methylglucoside verschiedene Ringstruktur besitzen. Da Vff. früher für das α -Methyl-d-xylosid die pyroide Struktur nachgewiesen haben, muß das α -Methyl-d-lyxosid eine 1,4-Sauerstoffbrücke enthalten. Die andere Möglichkeit einer 1,3-Sauerstoffbrücke schließen Vff. deswegen aus, weil sämtliche 3 Acetylgruppen des Triacetats von Alkalien leicht verseift werden, während bei denjenigen Derivv. der Mannose u. Rhamnose, welchen Vff. eine propylenoxyd. Struktur zuerteilen, eine Acetylgruppe sehr schwer verseifbar ist. Die Drehungsdifferenz zwischen α -Methyl-d-lyxosid u. α -d-Lyxose ist n. Vff. nehmen daher an, daß auch die krystallisierte α -Lyxose ($[\alpha]_D = +5,5^\circ$) gleichfalls furoid gebaut ist. Auf Grund dieser Feststellungen berechnen Vff. die Drehungen einiger bisher unbekannter Derivv. der Xylose u. Lyxose. α -Methyl-d-xylosid-(1,4) in W. $[\alpha]_D = +100^\circ$, für sein Triacetat $+69^\circ$ in Chlf., für α -Methyl-d-lyxosid-(1,5) $+113^\circ$ in W. u. für sein Triacetat $+80^\circ$ in Chlf. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 2049—51. Washington, Bureau of Standards.)

OHLE.

Eugen Pacsu, *Über die Einwirkung von Titan(IV)-chlorid auf Zuckerderivate*. I. Neue Methode zur Darstellung der α -Acetochlorzucker und Umlagerung des β -Methylglucosids in seine α -Form. (Vgl. C. 1928. I. 1391.) Während die Umwandlung von Acetylzuckern u. acetylierten Methylglykosiden der β -Reihe in die entsprechenden Derivv. der α -Reihe unter der Einw. von wasserfreiem SnCl_4 in absol. Chlf. nur langsam u. meist unter teilweiser Zers. vor sich geht, erwies sich SiCl_4 völlig unwirksam, dagegen TiCl_4 außerordentlich wirksam. So wird Tetracetyl- β -methylglucosid ohne die geringste Zers. durch 4—5 std. Kochen in die entsprechende α -Form umgelagert. Der Mechanismus dieser Umlagerung scheint ein anderer zu sein als der der SnCl_4 -Rk. Denn während SnCl_4 keine sichtbare Änderung der Chlf.-Lsg. bewirkt, fällt auf Zusatz von TiCl_4 der größte Teil der Substanz als intensiv gefärbter amorpher Nd. aus. Bei der Behandlung mit W. zerfallen die Mol.-Verb. sofort unter Entfärbung in das Zuckerderiv., Titansäure u. HCl. — Auch mit den Acetaten der Zucker bildet TiCl_4 wl. Ndd., die sich jedoch im Gegensatz zu den acylierten Glucosiden sehr bald wieder in Chlf. auflösen. Die nach Auflösung dieser Ndd. beobachtete Drehung weicht meist recht erheblich von der des Ausgangsmaterials ab, doch läßt sich aus diesen Lsgg. anfangs das unveränderte Ausgangsmaterial wieder isolieren, so daß diese veränderte Drehung dem zuerst gebildeten Additionsprod. zuschreiben ist. Die Rk. bleibt hier nicht bei der Umwandlung in die α -Acetate stehen, sondern führt darüber hinaus leicht zu einem Ersatz der am C-Atom 1 haftenden Acetoxygruppe gegen Cl, so daß die entsprechenden α -Acetohalogenosen gebildet werden. Bei der Einw. von TiCl_4 auf Pentacetyl- β -salicin erhält man unter starken Halochromierscheinungen Tetracetyl- β -salicinchlorid. In diesem Falle wird also auch die im Aglykon befindliche Acetoxygruppe

gegen Chlor glatt ausgetauscht. Das Verf. wurde bisher zur Darst. von α -Acetochlor-glucose, α -Acetochlormannose, α -Acetochlorlactose, α -Acetochlorgentiobiose u. Tetracetyl- α -methylglucosid erprobt. — Heptacetyl- α -chlorgentiobiose, $C_{28}H_{35}O_{17}Cl$, aus absol. A. Prismen vom F. 142—143°, $[\alpha]_D^{20} = +89,22^\circ$ (Chlf.). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 1508—13. Budapest, Univ.) OHLÉ.

B. Glaßmann und Frau Rochwarger-Walbe, *Über den Mechanismus der Osazonbildung*. Phenylhydrazin zers. sich in essigsaurer Lsg. beim Erhitzen an der Luft außer nach $2 C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2 + O_2 \rightarrow (C_6H_5)_2N \cdot NH + N_2 + 2 H_2O$ (BERTHELOT, Bull. Soc. chim. France [3] 11. [1894] 898) (I) vorherrschend nach $2 C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2 \rightarrow C_6H_5 + C_6H_5 \cdot NH_2 + NH_3 + N_2$ (WALTHER, Journ. prakt. Chem. [2] 53 [1896]. 442) (II); im Vakuum erfolgt der Zerfall ausschließlich nach II. Wegen dieses Zerfalls erschien es wünschenswert, Anilin u. NH_3 bei der Osazonbildung quantitativ zu bestimmen, weil qualitativer Nachweis damit nicht mehr als Bestätigung der von E. FISCHER für die Osazonbildung aufgestellten Gleichung gelten kann. Zur Best. des NH_3 neben Anilin u. Phenylhydrazin wurde zunächst das Phenylhydrazin durch Kochen mit FEHLINGScher Lsg. zerstört, das Destillat in $1/10$ -n. HCl aufgefangen u. mit Methylorange auf eine Vergleichsfärbung titriert, nach der Titration mit Bromwasser versetzt u. das Tribromanilin gewogen; Titrationswert—Anilin = NH_3 . Wegen der großen Umständlichkeit des Verf. wurde das NH_3 zweckmäßiger durch Permutit aus den Lsgg. entfernt, aus diesem in Freiheit gesetzt u. nach ELLINGHAUS (C. 1926. I. 1467) colorimet. bestimmt. Auf diese Weise wurden untersucht: NH_3 -Geh. von käuflichem Phenylhydrazin (0,003 281 g NH_3 /ccm titrimetr., 0,003 0845 g NH_3 /ccm colorimetr.); Selbstred. des Phenylhydrazins in essigsaurer Lsg. auf dem Wasserbad (s. Gleichung II), Ammoniakblg. bei der Darst. von Glucosazon aus Traubenzucker u. Phenylhydrazin. Letztere Verss. bestätigten die E. FISCHERSche Formulierung der Osazonbildung. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 1444—51. Odessa, Lab. des Nahrungsmittel-Trusts.) OSTERTAG.

Rudolf Weidenhagen, *Zur Synthese des Rohrzuckers*. Darst. der theoret. Grundlagen für diese Synthese. Danach ist die Saccharose ein α -Glucosido- β -fructosid. Die Synthese ist allein von wissenschaftlicher Bedeutung. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1928. 262—64.) RÜHLE.

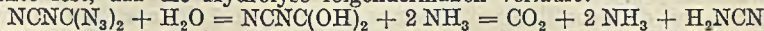
Giuseppe Oddo, *Eine neue Konstitutionsformel der Cellulose*. Auf Grund ihres chem. Verh. gibt Vf. der Cellulose eine neue Konstitutionsformel (vgl. Original). Sie ist entstanden zu denken durch Halbacetalbildung zwischen 1 Mol. Glucose (Nr. 1) in 5-Stellung u. der Aldehydgruppe einer Glucose Nr. 2 u. Furanringbildung in Glucose Nr. 2 zwischen C 1 u. C 4 unter Wasseraustritt; das entstandene Gebilde reagiert analog weiter in C 5 der Glucose Nr. 2 mit der Aldehydgruppe einer dritten Glucose; das durch Furanringbildung in der 3. Glucose entstehende Prod. reagiert weiter mit einer 4. Glucose, deren OH in C 5 sich mit der Aldehydgruppe von Glucose Nr. 1 vereinigt. So resultiert ein cycl. Gebilde, das aus 4 Tetrahydrofuranringen besteht, die unter sich je durch ein C u. O in Stellung 2 u. 4 verbunden sind. (Gazz. chim. Ital. 58. 301—08. Palermo, Univ.) RADT.

H. Ost, *Eine neue Isocellotriose*. Bei seinen Verss. zur Verbesserung der Darst. der Isocellulose (C. 1926. II. 2290) stellte Vf. fest, daß der Isobiose ein leicht löslicher Stoff von geringerem Drehungsvermögen beigemischt war; dieser Stoff wurde als eine neue Triose erkannt u. als Isocellotriose bezeichnet. Die Isocellotriose, $C_{12}H_{22}O_{16}$, ist in k. W. schlecht l. u. krystallisiert schlecht; fast unl. in A., wl. in h. Eg. Aus der konz. wss. Lsg. fällt A. Öltröpfchen, die zu feinnadligen Warzen erstarren. Über H_2SO_4 im Vakuum getrocknet, enthält sie $1/2$ Mol. H_2O , das bei 115—120° abgegeben wird. Die neue Isotriose muß von der ebenfalls leicht l. Celloisobiose durch wiederholtes Umfällen mit A. getrennt werden. Mol.-Gew. ber. 504, gefunden durch Gefrierpunktserniedrigung der wss. Lsg. 486. Spezif. Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +15,6^\circ$, ohne Mutarotation. Das Red.-Vermögen gegen FEHLING-ALLIHSche Lsg. beträgt 29% der Dextrose. Die Isocellotriose bildet kein Osazon u. wird durch 3-std. Erhitzen mit $2 1/2$ %ig. HCl nur sehr unvollständig zu Dextrose aufgespalten; sie ist nicht ident. mit dem von HESS u. MICHEEL (C. 1927. II. 1467) aus Cellulose erhaltenen Trihexosan, $(C_6H_{10}O_5)_3 \cdot H_2O$, das gar kein Red.-Vermögen besitzt. — Cellotriosehendekacetat, $C_{15}H_{21}O_{16}(C_2H_5O)_{11}$, durch Erwärmen von 4,4 g der reinen Cellotriose mit 35 ccm Acetanhydrid u. 2,2 g Chlorzink während $1/2$ Stde. auf dem W.-Bad. Die Lsg. wird in viel W. gegossen; der zuerst ölige, bald krystallin. erstarrte Nd. wird ausgewaschen u. aus h. A. umkrystallisiert. F. unscharf 200—220°; die Substanz

besteht offenbar aus mehreren Isomeren. Verseifung ergab 68,1% Essigsäure. Das Acetatgemisch ist ll. in Chlf., A. u. CH_3OH , Aceton u. h. Eg. Polarisation $[\alpha]_D = +2,2^\circ$ bis $+6,2^\circ$. — *Isocelotriosehendekaacetat*, $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_{16}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_{11}$, wurde analog dargestellt; aus h. A. kristallisiert gaben die getrockneten Krystalle 67,8—68,3% Essigsäure. F. unscharf 120—150°, $[\alpha]_D = +2,4^\circ$. — *Isocellobioseoctoacetat*, ebenfalls durch Acetylierung mittels Chlorzink erhalten als ll. Verb., aus k. CH_3OH Krystallwarzen, F. 115—125°, $[\alpha]_D$ in Chlf.-Lsg. etwa $+4^\circ$. Gleichzeitig entsteht ein wl. größerer Anteil, aus A. feine Nadeln, F. 220°, der als Octoacetat der Cellobiose erkannt wurde. Beide Biosen u. beide Triosen sind mit Bierhefe nicht vergärb., haben keinen süßen Geschmack, reduzieren jedoch FEHLINGSche Lsg. Nur die Triosen bilden Osazone. Durch HCl werden alle vier Verb. zu Dextrose aufgespalten, aber, wie die Cellulose selbst, schwieriger als Stärke u. ihre hydrolyt. Abbauprodd. (Ztschr. angew. Chem. 41. 696—98. Hannover.) SIEBERT.

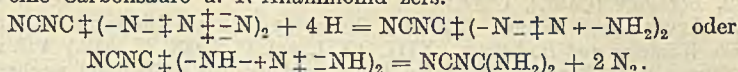
Max Phillips, *Die Chemie des Lignins. II. Fraktionierte Extraktion des Lignins aus Maiskolben.* (I. vgl. C. 1927. II. 1816.) Es wurde gefunden, daß nur ein Teil des Gesamtignins selbst nach erschöpfender Extraktion mit alkoh. NaOH bei Zimmertemp. erhalten werden konnte. Das restliche Lignin konnte nur gewonnen werden, wenn die extrahierten Kolben der Einw. von NaOH bei erheblich höherer Temp. unterworfen wurden. Die Maiskolben, die vorher mit A.-Bzl. (1:1) extrahiert waren, wurden bei Zimmertemp. mit alkoh. NaOH erschöpfend behandelt, bis eine Probe, nach Entfernen des A., beim Ansäuern keinen Nd. von Lignin mehr gab. Das verbleibende Material wurde dann mit 2%ig. wss. NaOH bei 100° behandelt, bis der Extrakt ligninfrei war. Das verbleibende Material wurde hierauf nochmals mit 2%ig. wss. NaOH bei 135° u. schließlich mit 4%ig. NaOH bei 180° behandelt. Der so erhaltene Rückstand war vollkommen frei von Lignin. Hieraus ergibt sich, daß das Lignin in Maiskolben ungleichartig mit den Kohlehydraten verbunden ist. Die Annahme, daß alles Lignin mit den Kohlehydraten entweder als Ester oder als Äther verbunden ist, ist ungerechtfertigt, soweit das Lignin der Maiskolben in Betracht kommt. Vf. meint, daß nach seinen Verss. beide Bindungsarten vorhanden sind. Die vorgenommenen Analysen rechtfertigen den Schluß, daß nur eine Art Lignin in Maiskolben zugegen ist. Offensichtlich ist kein Alkalilignin in freiem Zustande anwesend, denn die Extraktion mit Aceton-A. (2:1), welches ein ausgezeichnetes Lösungsml. für freies Alkalilignin ist, gab kein Lignin. Bei der ausgeführten Behandlungsart (500 g Maiskolben) wurden mit alkoh. NaOH 48,4% des Gesamtignins, mit NaOH bei 100° 40,7%, bei 135° 9,2% u. mit 4%ig. NaOH bei 180° 1,5% erhalten. Alle Fraktionen waren nach Reinigung mit A. u. Aceton frei von Pentosanen. Die Feststellung in der Literatur, daß Pentosan oder irgendein furfurologebender Körper ein integrierender Bestandteil des Ligninmol. ist, muß besonders für Maiskolbenlignin als irrig angesehen werden. Betrachtungswert ist das fortschreitende Absinken des Prozentgehalts an Methoxyl im Lignin mit Ansteigen der bei der Extraktion benutzten Temp. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 1986—89. Washington, Dep. of Agricult.) KINDSCHER.

Charles Vinton Hart, *Carbonsäureazide.* Bei Benutzung der Anschauungen von FRANKLIN u. seinen Mitarbeitern, die Guanidin, Cyanamid, Dicyandiamid u. Melanin als Ammonocarbonensäuren ansprechen, lassen sich die folgenden Verb. als Carbonsäureazide auffassen: *Guanylazid*, $\text{HNC}(\text{NH}_2)_3$, *Cyanazid*, NCN_3 , *Dicyanamidazid*, $\text{NCN}(\text{NH}_2)_2$, *Dicyandiazid*, $\text{NCNC}(\text{N}_3)_2$, *Cyanuramidiazid*, $\text{C}_3\text{N}_3(\text{N}_3)_2\text{NH}_2$ u. *Cyanurtriazid*, $\text{C}_3\text{N}_3(\text{N}_3)_3$. Bei der Einw. von Bromcyan auf Na-Azid in W. erhielt DARZENS (Compt. rend. Acad. Sciences 154 [1912]. 1232) eine Verb., die er als Kohlenstoffpernitrid bezeichnete: $\text{NCBr} + \text{NaN}_3 = \text{NCN}_3 + \text{NaBr}$. Wirkt trockner NH_3 auf eine äth. Lsg. der Verb. von DARZENS ein, so wird NH_3 -Azid u. *Dicyanamidazid* erhalten. Es ist also anzunehmen, daß DARZENS das Dimere des Cyanazids in den Händen hatte, das unter der Wrkg. von NH_3 folgendermaßen ammonolytisch wird: $\text{NCNC}(\text{N}_3)_2 + \text{NH}_3 = \text{NCNC}(\text{NH}_2)_2$. DARZENS erhielt bei Einw. von h. W. auf sein Azid Carbaminsäureazid, das unbeständig ist u. sich in CO_2 u. Hydrazonsäure zersetzt. Vf. stellte fest, daß die Hydrolyse folgendermaßen verläuft:

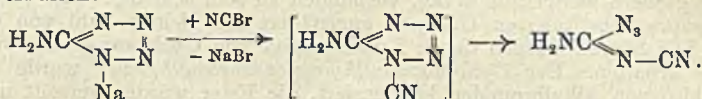


Cyanamid u. die Hydrazonsäure wurden nicht quantitativ gebildet, da ein gewisser Teil von jeder Verb. unter Bldg. von 5-Aminotetrazol verschwindet. Bei Verwendung von NaOH an Stelle von W. wurde Na-Azid u. Na-Cyanamid gebildet u. zwar fast quantitativ. Dicyandiazid wird bei Einw. von H_2S zu *Dicyandiamid* red.: $\text{NCNC}(\text{N}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{S} = \text{NCNC}(\text{NH}_2)_2 + 2\text{S} + 2\text{N}_2$. Die Rk. läßt sich auch als Red. eines gemischten

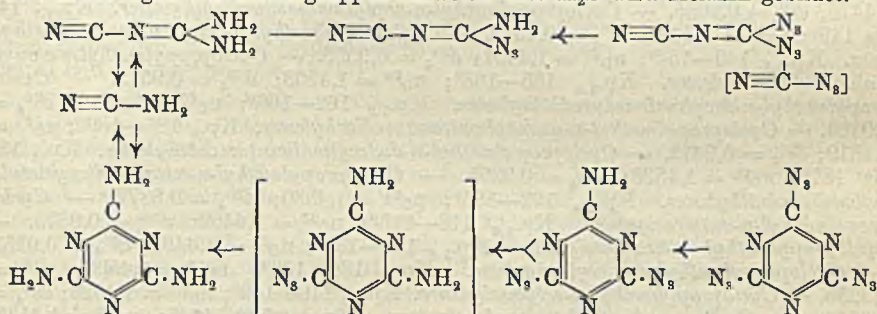
C-N-Anammonid zu einer gemischten C-N-Säure auffassen, welche letztere Verb. sich dann in eine Carbonsäure u. N-Anammonid zers.



Dicyandiazid wird in ähnlicher Weise zu Dicyandiamid red. Wird eine alkoh. Lsg. von Dicyandiazid mit *Anilin* behandelt, so bildet sich *Dicyanphenylamidazid*, $\text{NCNC}(\text{N}_3)\text{NHC}_6\text{H}_5$. Die Verb. ist ein Phylester eines Carbonsäureazids, der noch unersetzten H enthält u. daher die Eigg. einer Säure zeigen muß. Tatsächlich konnte ein wasserbeständiges Na-Salz erhalten werden. Unter der red. Wrkg. von H_2S liefert der Ester *Phenyldicyandiamid*, $\text{NCNC}(\text{NH}_2)\text{NHC}_6\text{H}_5$, das wahrscheinlich mit *Phenylcyanuramidin* ident. ist. Wird Dicyandiazid mit α -Naphthylamin, Methylamin, Athylamin u. Phenylhydrazin behandelt, so tritt Rk. ein. Weiterhin wurde ein Versuch unternommen, 1-Cyan-5-aminotetrazol durch Behandeln des Na-Salzes des Aminotetrazols mit CNBr herzustellen. An Stelle der erwarteten Verb. wurde aber Dicyandiamid erhalten:



Da Aminotetrazol aus Guanylazid durch Isomerisation gebildet wird u. ersteres durch Ersatz von H durch CN Dicyandiamid liefert, so ist die Umwandlung einer Verb. mit einer Azidgruppe zum Tetrazol u. vom Tetrazol zur Verb. mit einer Azidgruppe bewerkstelligt. Im Cyanurtriazid sollen nach OTT 1 oder mehrere Tetrazolgruppen zugegen sein. Hydrolyse mit NaOH-Lsg. liefert Na-Azid u. *Cyanursäure*, was auf die Ggw. von 3-Azidgruppen hinweist. Mit H_2S wird Melanin gebildet.



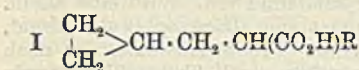
Wird NH_3 in eine äth. Lsg. von Cyanurtriazid geleitet, so bildet sich Cyanuramid-diazid. Bei Einw. von 1 Mol *Cyanurtrichlorid* auf 1 Mol. Na-Azid wird Cyanurdichlorazid gebildet. Cyanuramidiazid wird mit H_2S zu Melanin red.

Versuche. *Dicyandiazid*, C_2N_8 . Darst. aus Na-Azid in W. u. Bromcyan (0°). Nadelähnliche Krystalle aus Ä., F. 40,3°. Explodiert bei ca. 170°. Liefert bei der Hydrolyse mit h. W. CO_2 u. Cyanamid, mit NaOH-Lsg. Na-Azid u. Cyanamid, bei der Red. mit H_2S , neben N_2 , Dicyandiamid vom F. 207,4° u. bei der Ammonolyse Dicyandiamid in Blättchen aus Ä., F. 151—152° unter Zers. — *Dicyandiamidazid*, $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_6$. Darst. aus Aminotetrazolnitrat in W. durch Neutralisation mit konz. NaOH u. Zusatz von Bromcyan. F. 151—152°. Liefert bei der Hydrolyse mit konz. NaOH Na-Azid, Na-Carbonat, Cyanamid u. NH_3 , bei der Red. mit H_2S *Dicyandiamid* vom F. 207,5°. *Hydrochlorid*, $\text{NCNC}(\text{NH}_2)\text{N}_3 \cdot \text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$. — *Dicyanphenylamidazid*, $\text{NCNC}(\text{N}_3)\text{NHC}_6\text{H}_5$. Aus Dicyandiazid in Ä. u. Anilin. Nadelähnliche Krystalle, Zers.-Punkt ca. 145°. Liefert mit konz. NaOH Na-Azid u. Anilin, bei der Red. mit H_2S *Phenyldicyandiamid* in Blättchen aus W. vom F. 195—196°. *Na-Salz*, $\text{C}_8\text{H}_5\text{N}_6\text{Na}$, kleine Nadeln. — *Dicyan- α -naphthylamidazid*, $\text{NCNC}(\text{N}_3)\text{NHC}_{10}\text{H}_7$. Aus Dicyandiazid u. α -Naphthylamin in Ä. Nadeln aus Ä. Liefert mit konz. NaOH Na-Azid u. α -Naphthylamin. *Na-Salz*, Nadeln. — *Melanin*. Aus Cyanurtriazid oder Cyanuramidiazid u. H_2S . Farblose Krystalle aus h. W. — *Cyanuramidiazid*, $\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_{10}$. Aus Cyanurtriazid in Ä. u. NH_3 neben NH_4 -Azid. Farblose Krystalle aus h. Ä., Zers. oberhalb 200°. Liefert mit NaOH Na-Azid, Cyanamid u. CO_2 . — *Cyanurdichloridazid*, $\text{C}_3\text{N}_5(\text{Cl}_2)\text{N}_3$. Aus Cyanur-

trichlorid u. Na-Azid. Blättchen aus h. A., F. 85°. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 1922—30. Berkeley [Calif.], Univ.)

KINDSCHER.

J. A. Arvin und Roger Adams, *Cyclopropylmethylalkylessigsäuren und ihre baktericide Wirkung auf B. Leprae*. XIII. (XII. vgl. C. 1928. II. 546.) Vff. synthetisierten Säuren vom Typus I, in denen R von *n*-Amyl bis *n*-Myristyl wechselte. Bemerkenswert ist, daß prakt. keine baktericide Wrkg. festgestellt werden konnte, bis R *n*-Octyl oder größer ist. Die beiden wirksamsten Säuren sind die, welche die Decyl- u. Undecylgruppe enthalten. Es scheint daher, daß in dieser, wie in den anderen, früher untersuchten Reihen, wenigstens 16 C-Atome im Mol. enthalten sein müssen, wenn sich die baktericide Wrkg. dem Maximum nähern soll. Weiterhin scheint es, daß kein bedeutender Unterschied zwischen den Moll. besteht, welche die verschiedenen Ringe (Cyclopentyl u. Cyclohexyl) enthalten, vorausgesetzt, daß das ganze Mol. ein genügend hohes Mol.-Gew. hat. Interessant ist auch, daß in diesen Verb. von geeignetem Mol.-Gew. eine größere baktericide Wrkg. vorhanden zu sein scheint, wenn die beiden in der Essigsäure substituierten Gruppen angenähert die gleiche Zahl von C-Atomen besitzen. Die Säuren wurden durch Kondensation von *Cyclopropylmethylbromid* mit *Malonester* erhalten. Der *Cyclopropylmethylmalonsäurediäthylester* wurde dann mit den verschiedenen Alkylbromiden kondensiert, die Ester wurden verseift u. CO₂ abgespalten.



Versuche. *Cyclopropylmethylbromid*. Aus *Cyclopropylmethylbenzamid* u. PBr₃. Kp. 104—110°. — *Cyclopropylmethylmalonsäurediäthylester*. Aus vorst. Verb. u. Malonester. Ausbeute 60—77%. Kp.₁₈ 129—133°; n_D²⁰ = 1,4363; d₄²⁰ = 1,0216. — *Cyclopropylmethyl-n-amylnalonsäurediäthylester*. Kp._{1,7} 122—125°; n_D²⁰ = 1,4459; d₄²⁰ = 0,9770. — *Cyclopropylmethyl-n-hexylmalonsäurediäthylester*. Kp._{2,9} 139—142°; n_D²⁰ = 1,4470; d₄²⁰ = 0,9685. — *Cyclopropylmethyl-n-heptylmalonsäurediäthylester*. Kp._{2,7} 146 bis 149°; n_D²⁰ = 1,4481; d₄²⁰ = 0,9613. — *Cyclopropylmethyl-n-octylmalonsäurediäthylester*. Kp._{2,3} 149—154°; n_D²⁰ = 1,4491; d₄²⁰ = 0,9559. — *Cyclopropylmethyl-n-nonylmalonsäurediäthylester*. Kp._{2,5} 165—168°; n_D²⁰ = 1,4503; d₄²⁰ = 0,9512. — *Cyclopropylmethyl-n-decylmalonsäurediäthylester*. Kp._{1,9} 162—166°; n_D²⁰ = 1,4510; d₄²⁰ = 0,9460. — *Cyclopropylmethyl-n-undecylmalonsäurediäthylester*. Kp.₃ 186—189°; n_D²⁰ = 1,4519; d₄²⁰ = 0,9419. — *Cyclopropylmethyl-n-dodecylmalonsäurediäthylester*. Kp.₂ 183 bis 187°; n_D²⁰ = 1,4526; d₄²⁰ = 0,9395. — *Cyclopropylmethyl-n-tetradecyl(myristyl)malonsäurediäthylester*. Kp._{1,9} 192—195°; n_D²⁰ = 1,4530; d₄²⁰ = 0,9377. — *Cyclopropylmethyl-n-amylessigsäure*. Kp._{1,4} 112—115°; n_D²⁰ = 1,4469; d₄²⁰ = 0,9375. — *Cyclopropylmethyl-n-hexylessigsäure*. Kp._{1,8} 130—132°; n_D²⁰ = 1,4498; d₄²⁰ = 0,9253. — *Cyclopropylmethyl-n-heptylessigsäure*. Kp.₂ 136—139°; n_D²⁰ = 1,4509; d₄²⁰ = 0,9236. — *Cyclopropylmethyl-n-octylessigsäure*. Kp._{2,1} 146—149°; n_D²⁰ = 1,4529; d₄²⁰ = 0,9142. — *Cyclopropylmethyl-n-nonylessigsäure*. Kp._{2,3} 162—164°; n_D²⁰ = 1,4545; d₄²⁰ = 0,9105. — *Cyclopropylmethyl-n-decylessigsäure*. Kp._{2,7} 176—178°; n_D²⁰ = 1,4553; d₄²⁰ = 0,9064. — *Cyclopropylmethyl-n-undecylessigsäure*. F. 27—28°; Kp.₃ 186—189°. — *Cyclopropylmethyl-n-dodecylessigsäure*. F. 29—30°; Kp.₃ 191—195°. — *Cyclopropylmethyl-n-tetradecyl(myristyl)essigsäure*. F. 35—37°; Kp._{1,3} 176—179°. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 1928—35. Urbana [Ill.] Univ.)

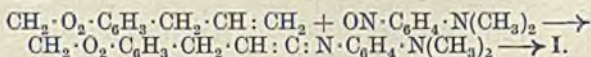
KINDSCHER.

Alvin S. Wheeler und R. W. Bost, *p*-Cymolstudien. X. *p*-Cymol-2,5-diamin und gewisse neue Farbstoffe. (IX. vgl. C. 1928. I. 327.) Das Diamin wurde aus 2-Aminocymol durch Kuppeln mit diazotierter Sulfanilsäure u. Red. des gebildeten Farbstoffs mit SnCl₂ dargestellt. Vff. weisen der 2. Aminogruppe die Stellung 5 zu, weil dies einerseits die *p*-Stellung zur vorhandenen Aminogruppe u. somit der Punkt ist, in dem, entsprechend analogen Rkk., Kuppelung stattfinden soll, u. andererseits der F. des Diacetats mit 260° derselbe ist, als der des Diacetats, welcher vom Red.-Prod. des Thymochinondioxims erhalten wird. Weiter konnte das Diamin in *Thymochinon* u. *Hydrothymochinon* verwandelt werden. *p*-Cymol-2,5-diamin ist an der Luft sehr unbeständig u. läßt sich nur in einer Atmosphäre von N₂ u. bei red. Druck in besonders konstruierten App. isolieren. Es ist ein hellgelber fester Körper, der an der Luft innerhalb weniger Minuten seine Farbe ändert u. nacheinander eine rote, grüne u. blaue Farbe annimmt. Oxydationsmittel verwandeln es in das Chinon; FeCl₃ gibt innerhalb 15 Minuten eine quantitative Ausbeute. Das Diamin wurde durch Überführung in verschiedene Verb. charakterisiert, auch wurden 2 Reihen von Farbstoffen hergestellt.

Versuche. *p*-Cymol-2,5-diamin, C₈H₉CH₃C₃H₇(NH₂)₂. Darst. durch Red. von

5-(4-Sulfobenzolazo)-carvacrylaminhydrochlorid mit SnCl_2 . Liefert mit Chromsäure 2,5-Cymo-*p*-chinon in gelben Nadeln vom F. 45,5° (*Oxim*: F. 154—156°), das bei der Red. das 2,5-Cymo-*p*-hydrochinon als weiße Nadeln vom F. 139° ergibt. Dibenzoat, $\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}_2\text{C}_3\text{H}_4(\text{NHCOC}_6\text{H}_5)_2$, feine, weiße Nadeln aus h. A., F. 280°. Dihydrochlorid, kleine Körnchen, F. 323 unter Zers. Dihydrobromid, mkr. Nadeln, F. 330° unter Zers. Dinirat, mkr. Nadeln, F. 196° unter Zers. Monochloracetat, mkr. Nadeln, F. 144°. Bisdichloracetat, mkr. Nadeln, F. 165°. Ditrichloracetat, Körnchen, F. 171°. Monobromacetat, Nadeln, F. 148° unter Zers. Dibenzolsulfonat, Körnchen, Zers. beim Erhitzen. Monobenzoat, mkr. Nadeln, F. 145°. Mono-*o*-chlorbenzoat, mkr. Nadeln, F. 161°. Mono-3,5-dinitrobenzoat, Körnchen, F. 199° unter Zers. Mono-2,4,6-trinitrobenzoat, Nadeln, F. 130° unter Zers. Dipikrat, Nadeln, F. 207° unter Zers. — 2,5-Bis-(thioureido)-1-methyl-4-isopropylbenzol, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}(\text{NHCSNH}_2)_2$. Aus dem Diamin u. K-Sulfocyanat. Weiße Körnchen aus h. Methylalkohol, F. 235—237°. — 2,5-Diureido-1-methyl-4-isopropylbenzol, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}(\text{NHCONH}_2)_2$. Aus dem Diamin u. K-Cyanat. F. oberhalb 350°. — *p*-Aminocymoloxamidensäure, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_2$. Aus dem Diamin u. Oxalsäure, F. 210—211°. — Diazofarbstoffe. Darst. durch Diazotieren des *p*-Cymol-2,5-diamins bei 0°, Zufügen des in Alkali gel. Phenols u. Ausscheidung des Farbstoffs mit Eg. Farbstoff: mit Resorcin, $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_4$, F. 168—170°, aus verd. A.; mit β -Naphthol, $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{N}_4$, F. 295 bis 298° unter Zers., aus Bzl.; mit Sulfanilsäure, $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{N}_6\text{S}_2\text{Cl}_2$, F. 100° unter Zers., aus A.; mit 2-Naphthol-3,6-disulfonsäure, $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{O}_{11}\text{N}_4\text{S}_4\text{Na}_8$, F. oberhalb 340°, aus Methylalkohol; mit Naphthionsäure, $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{O}_6\text{N}_6\text{S}_2$, F. 270—272° unter Zers., aus A.; mit β -Thionaphthol, $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{S}_2$, F. 138—140°, aus CCl_4 . — Azin-(Eurhodin)-farbstoffe. Durch Lösen der Nitroverb. in 100 ccm h. Methylalkohol u. Zufügen des Diaminsalzes in 50 ccm Methylalkohol. Die Mischung wurde 30 Min. am Rückflußkühler gekocht, der A. abdest. u. durch W. ersetzt. Der Farbstoff wurde mit NH_3 abgeschieden u. aus verd. A. umkrystallisiert. Farbstoff: mit *p*-Nitrosodimethylanilin, $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{ON}_4$ blaue Krystalle, F. 300° unter Zers.; mit *p*-Nitrosophenol, $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{ON}_3$, dunkelbraune Krystalle, F. 200—206° unter Zers. — Alle Farbstoffe wurden auf ihr färber. Verhalten gegen Baumwolle, Wolle u. Seide untersucht. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 2000—05. Chapel Hill, North Carolina, Univ.) KINDSCHER.

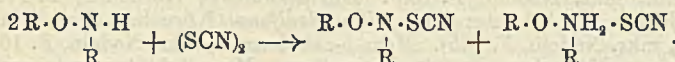
A. Quilico, Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf ungesättigte Verbindungen. Anschließend an die Unters. von ANGELI, ALESSANDRI u. PEGNA (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [5] 19 [1910]. I. 650) über Einw. von Nitrosobenzol auf Safrol u. analoge Verb. u. an die von BRUNI u. GEIGER (C. 1928. I. 1811) über Einw. von Nitrosobenzol u. Nitrosodimethylanilin auf Kautschuk studiert Vf. die Einw. von Nitrosodimethylanilin auf Safrol. Statt der zu erwartenden Nitronverb. $\text{CH}_2 \cdot \text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{N}(\text{O}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ u. des Azoxydimethylanilins erhält er deren Reduktionsprodd.: $\text{CH}_2 \cdot \text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ (I) u. Azodimethylanilin. Letzteres kann, wie ein Vers. zeigt, nicht durch reduzierende Einw. des Safrols auf Azoxydimethylanilin entstanden sein; seine Bldg. bleibt unerklärt. Es entsteht ebenso wie Verb. I auch unter Lichtausschluß bei 50° (nach 15 Tagen). Verb. I ist also nicht durch Einw. von Licht oder Wärme auf primär gebildete Nitronverb. entstanden (vgl. STAUDINGER u. MIESCHER, C. 1920. I. 457), sondern wahrscheinlich nach folgendem Schema:



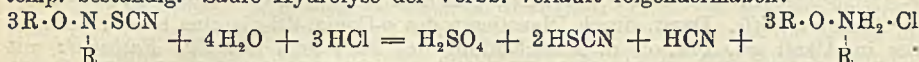
Ein Gemisch äquimolarer Mengen Safrol u. Nitrosodimethylanilin, das bei Zimmer-temp. tagelang unverändert bleibt, reagiert bei 120—130° sehr heftig unter Selbst-erwärmung auf über 200°. Auf dem W.-Bad geht die Rk. langsamer vor sich; dabei entstehen 1. Azodimethylanilin, $[(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}]_2$. Rote, stahlblauglänzende Nadeln aus Bzl. F. 265°. Unl. in sd. A. 2. Verb. I, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$. Goldgelbe Nadeln aus A. u. Xylol. F. 160°. Ll. in Ä., Aceton, l. in sd. A. Beständig an Luft u. Licht. Verd. Säuren lösen mit intensiv roter Farbe. Sulfat, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{SO}_4$. Rote Nadeln aus A. F. 195—198°. Beim Kochen mit 25%ig. H_2SO_4 entsteht neben dem Sulfat in geringer Menge Piperonylacrolein, $\text{CH}_2 \cdot \text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CHO}$, vom F. 84°. Mit KMnO_4 in alkal. Lsg. gibt Verb. I Piperonylsäure u. wenig einer wasserlöslichen Säure. Mit Benzoylchlorid u. verd. NaOH entsteht das Benzoylderiv. des *p*-Dimethylaminoanilins, $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{ON}_2$, das auch aus diesem Amin u. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COCl}$ erhältlich ist: farblose Nadeln aus A. u. Xylol; F. 217—218°. Mit Hydroxylamin in neutraler alkoh. Lsg. entsteht das *p*-Oxim des Piperonylacroleins, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$ (F. 155°) (vgl. ANGELI, ALESSANDRI u.

PEGNA, l. c.), in essigsaurer Lsg. daneben sehr wenig α -Oxim (F. 195°), u. in beiden Fällen *p*-Dimethylaminoanilin. (Gazz. chim. Ital. 58. 317—25. Mailand, Polytechn.) R.A.

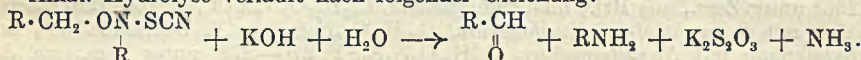
Lauder W. Jones und Elmer E. Fleck, *Die Wirkung von Thiocyan auf O,N-disubstituierte Hydroxylamine und primäre Amine*. Die Wrkg. von Rhodan auf O,N-disubstituierte Hydroxylamine entspricht der auf NH₃ u. Diäthylamin. Hydroxylamine mit Äthyl- u. Phenylgruppen, die untersucht wurden, reagieren folgendermaßen:



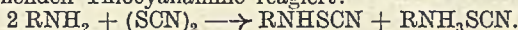
Die so gebildeten *Thiocyanhydroxylamine* sind nicht sehr beständig. *O,N-Diäthyl-N-thiocyanhydroxylamin* dest. bei 2 mm von 45—46°, zers. sich aber rasch an der Luft bei Zimmertemp. Bei 0° ist diese Verb. während mehrerer Stdn. beständig. Das entsprechende O,N-Dibenzylderiv. vom F. 50—52° ist ca. 48 Stdn. bei Zimmertemp. beständig. Saure Hydrolyse der Verb. verläuft folgendermaßen:



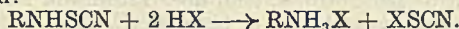
Alkal. Hydrolyse verläuft nach folgender Gleichung:



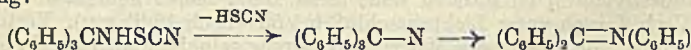
Im Falle des *O,N-Diäthylhydroxylamins* konnte mit 2%ig. KOH unterhalb 150° weder *Acetaldehyd*, noch *Äthylamin* gefunden werden. Bei 180° aber wurden beträchtliche Mengen beider Verb. gebildet. *O,N-Dibenzylhydroxylamin* wurde bei 100° nicht angegriffen, bei 150° tritt aber fast vollständige Zers. in *Benzaldehyd* u. *Benzylamin* ein. Die Bldg. des Aldehyds kann also nicht der Wrkg. auf disubstituierte Hydroxylamine unter den für die Thiocyanverb. angewendeten Bedingungen entstammen. Weiterhin fanden Vff., daß *Benzylamin* u. *Triphenylmethylamin* mit Rhodan unter Bldg. der entsprechenden Thiocyanamine reagiert:



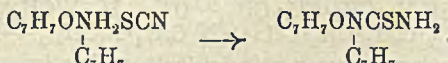
Triphenylmethylthiocyanamin ist eine feste, an der Luft beständige Verb. *Benzylthiocyanamin* konnte nicht rein erhalten werden. Mit Säuren reagieren die Thiocyanamine folgendermaßen:



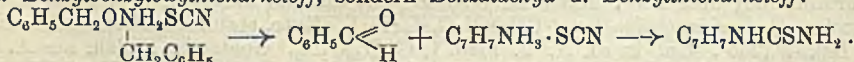
So konnte bei der Triphenylmethylaminverb. in Ä. mit HCl *Triphenylmethylammoniumchlorid* u. ein schweres Öl erhalten werden, das wohl das *Chlorthiocyan* ist. Pikrinsäure liefert unter den gleichen Verhältnissen *Triphenylmethylammoniumpikrat* u. eine gelbe, amorphe Verb. Benzylthiocyanamin reagiert mit diesen Säuren ähnlich. Triphenylmethylthiocyanamin erleidet beim Erhitzen mit CaO auf 440—450° folgende Umlagerung:



was durch Hydrolyse des Prod. sichergestellt wurde. Wird *O,N-Dibenzylhydroxylammoniumthiocyanat* in W. suspendiert u. das W. dann verdampft, so tritt folgende Umlagerung ein:



Wurde aber vor der W.-Behandlung 15 Min. auf 150° erhitzt, so bildete sich kein α,α' -Benzylbenzylthioharnstoff, sondern *Benzaldehyd* u. *Benzylthioharnstoff*:

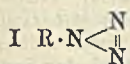


Beim Triphenylmethylammoniumthiocyanat wurde der entsprechende Thioharnstoff nicht erhalten. Hitze bewirkte Zers., u. Verdampfen mit W. ergab Hydrolyse unter Bldg. von *Triphenylmethylcarbinol*.

Versuche. *O,N-Diäthyl-N-thiocyanhydroxylamin*, (C₂H₅O)(C₂H₅)NSCN. Aus *O,N-Diäthylhydroxylamin* u. Rhodan [aus Pb(CNS)₂ + Br₂ in Ä.] neben *O,N-Diäthylhydroxylammoniumthiocyanat*. Kp. 45—46°. Liefert bei der Hydrolyse mit 2% HCl in der Kälte HCN, HCNS u. ein Prod., das mit Phenylisocyanat α -Phenyl- β,β' -äthyläthioharnstoff, (C₂H₅O)(C₂H₅)NCONH(C₆H₅), vom F. 63° ergab. Hydrolyse mit 2%ig. KOH hingegen ergab *Acetaldehyd* u. *Äthylamin*. — *O,N-Dibenzylcarbäthoxy-*

hydroxamsäureester, $C_{17}H_{15}O_3N$. Aus Carbäthoxyhydroxamsäure u. Benzylchlorid (+ KOH) in A. neben *O*-Benzylcarbäthoxyhydroxamsäureester (Kp. 171—172°). Kp. 200—203°. — *O,N*-Dibenzylhydroxylamin. Aus vorst. Verb. u. NaOH in 50%ig. A. beim Erhitzen. Farbloses Öl. Kp. 145—146°. — *O,N*-Dibenzyl-*N*-thiocyanhydroxylamin, $C_{15}H_{14}ON_2S$. Aus vorst. Verb. u. Rhodan neben *O,N*-Dibenzylhydroxylammoniumthiocyanat (F. 91°). F. 50—52°. Liefert bei der Hydrolyse mit 2%ig. HCl HCN, HCNS, *O,N*-Dibenzylhydroxylaminhydrochlorid, das nach Freimachen der Base, mit Phenylisocyanat α -Phenyl- β,β' -benzylbenzylloxyharnstoff (F. 107°) ergab. Alkal. Hydrolyse hingegen ergab Benzaldehyd u. Benzylamin. — Triphenylmethylthiocyanamin, $(C_6H_5)_3CNHSCN$. Aus Triphenylmethylamin u. Rhodan neben Triphenylmethylammoniumthiocyanat (F. 173°). F. 142°, aus A. + Lg. — Benzylthiocyanamin, $C_6H_5 \cdot CH_2NHSCN$. Aus Benzylamin neben Benzylammoniumthiocyanat (F. 100—101°). Liefert bei der Einw. von Säuren Benzylammoniumsalz. — α,α' -Benzylbenzylloxyharnstoff, $(C_6H_7O)(C_7H_7)NCONH_2$. Aus *O,N*-Dibenzylhydroxylaminhydrochlorid u. KCNO. Nadeln aus Lg. F. 98—99°. — α,α' -Benzylbenzylloxythioharnstoff, $C_{15}H_{14}ON_2S$. Darst. analog vorst. Verb. Blättchen, F. 94—95°. Dio Verb. kann auch aus *O,N*-Dibenzylhydroxylammoniumthiocyanat beim Eindampfen mit W. erhalten werden. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 2018—28. Princeton [N. J.], Univ.) KINDSCHER.

Hans Lindemann und Hans Thiele, Die Konstitution der Stickstoffwasserstoffsäure und ihrer Ester. Die aus D. u. Oberflächenspannung abgeleiteten Parachorwerte von Azidoessigsäuremethylester, Azidoaceton, Phenylazid u. *o*- u. *p*-Tolylazid stehen am besten mit der von CURTIUS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 23 [1890]. 3023) aufgestellten cycl. Formulierung (I) der Stickstoffwasserstoffsäure u. der Azide in Einklang. Für die offene



Thielesche Formel $R \cdot N : N : N$ würden bei der Annahme, daß der Parachor der $N : N$ -Bindung mit dem anderer Doppelbindungen u. der der N : Bindung mit dem der $C : C$ -Bindung übereinstimmt, die Parachorwerte um ca. 30 Einheiten über den gefundenen liegen, mit denen andererseits die für die cycl. Formel berechneten nahezu

übereinstimmen. Dieser Befund deckt sich mit den Voraussagen der Oktett-Theorie von LEWIS u. LANGMUIR. Diese Theorie läßt allerdings noch zwei offene Formeln zu: $R \cdot N : N : N$ u. $R \cdot N : N : N$, für die sich Parachorwerte berechnen, die nahe bei

den gefundenen liegen. Immerhin stimmen die gefundenen Werte noch besser mit Formel I überein. — Azidoessigester. Kp. 18 74°. $D_{19}^{19} = 1,1263$. Oberflächenspannung $\gamma_{19} = 34,11$ dyn/cm. Parachor P gef. 277,0, ber. für Formel I 276,3. — Azidoaceton. Kp. 18 71°. $D_{18,5}^{18,5} = 1,1228$. $\gamma_{18,5} = 39,33$ dyn/cm. P gef. 220,9, ber. 220,5. — Phenylazid. Kp. 30 80°. $D_{21,5}^{21,5} = 1,0959$. $\gamma_{21,5} = 36,66$ dyn/cm. P gef. 267,3, ber. 267,4. — *o*-Tolylazid. Die Werte sind infolge leichter Zers. etwas unzuverlässig. Kp. 23 83°. $D_{22,2}^{22,2} = 1,0709$. $\gamma_{22,2} = 35,73$ dyn/cm. P gef. 303,8, ber. 306,4. — *p*-Tolylazid. Kp. 22 85°. $D_{22,5}^{22,5} = 1,0527$. $\gamma_{22,5} = 34,78$ dyn/cm. P gef. 307,0, ber. 306,4. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 1529—34. Braunschweig, Techn. Hochschule.) OSTERTAG.

Tadae Shono, Über die Kondensationsprodukte aus Phenolen und Aldehyden. XI. Einige Eigenschaften von Zwischenprodukten. (X. vgl. Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 30 [1927]. 207.) Phenol u. Formaldehyd geben mit viel k. HCl oder mit wenig HCl bei erhöhter Temp. ein Prod., bei dessen Bromierung eine sehr geringe Menge 2,4,6-Tribromphenol entsteht. Mit KOH als Katalysator erhält man bei Bromierung des Prod. bis zu etwa 15% Tribromphenol, wenn viel KOH angewandt wird. Aus Hexamethylentetramin u. Phenol im Mol.-Verhältnis 1:7 erhält man bei 160—170° ein l. Harz vom Novolaktypus mit $C_{14}H_{15}O_2N$ als Hauptbestandteil; über die bei dessen Bromierung auftretenden Prodd. vgl. die vorhergehenden Mitteilungen. *o*- u. *p*-Kresol reagieren selbst bei 200° nur schwer mit Hexamethylentetramin, *m*-Kresol reagiert bei 165°. Die Hauptbestandteile der Kresolprodd. geben mit $FeCl_3$ in A. bräunlichrote Färbungen. Die drei Kresole lassen sich durch die ultravioletten Absorptionsspektren der alkoh. Lsgg. ihrer Hexamethylentetraminkondensationsprodd. voneinander unterscheiden. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 31. 29 B bis 30 B.) OSTERTAG.

Giuseppe Oddo und Antonino Giacalone, Reduktion der Oxygaverbindungen zu Aminophenolen mit Hilfe von Phenylhydrazin. 2. Mitt. 5-Aminosaligenin und seine Oxydation mit Hilfe von Phenylhydrazin. (1. Mitt. vgl. C. 1906. I. 830.) Bei der Behandlung von Benzolazosaligenin mit Phenylhydrazin entsteht in normaler Weise das 5-Aminosaligenin, u. außerdem, infolge gleichzeitiger Oxydation der Alkoholgruppe,

das *Phenylhydrazon des 5-Aminosalicylaldehyds*, u. zwar zu $\frac{1}{2}$ — $\frac{1}{3}$ der Menge des Aminosaligenins, wenn man auf 1 g Benzolazosaligenin 1,5 g Phenylhydrazin anwendet u. auf 100° erhitzt, wobei die Temp. nach Entfernung der Flamme schnell auf 140—150° steigt; bei Anwendung von mehr Phenylhydrazin u. Vornahme der Rk. bei 80—85° (äußeres Erhitzen bis 50°) entsteht fast ausschließlich das Aminosaligenin.

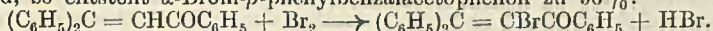
Versuche. *Benzolazosaligenin*, $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_5 (CH_2 \cdot OH)^2 (OH)^1$. Aus Benzoldiazoniumchlorid u. Saligenin in Sodalslg. Goldglänzende Schuppen aus Bzl. F. 145°. Unl. in W., zl. in A. u. Ä. Die rotbraune Lsg. in konz. H_2SO_4 gibt beim Eingießen in W. ein rotes Pulver, unl. in Bzl., l. in A., Ä. u. NaOH. *Diacetylderivat*, $C_{17}H_{16}O_4N_2$. Durch Einw. von Acetanhydrid u. Na-Acetat auf dem W.-Bad oder von Acetylchlorid u. Pyridin bei gewöhnlicher Temp. Orange gelbe Schuppen aus Lg. F. 54°. *Dibenzoylderivat*, $C_{27}H_{20}O_4N_2$. Durch Einw. von Benzoylchlorid u. Pyridin. Orangerote Krystalle aus Lg. F. 120°. Gibt mit alkoh. KOH in der Kälte das Benzolazosaligenin zurück. — *5-Aminosaligenin*, $C_6H_5 (NH_2)^5 (OH)^2 (CH_2 \cdot OH)^1$. Aus Benzolazosaligenin u. Phenylhydrazin (s. o.). Hellgelbe Nadeln aus Bzl. F. 139°. Wl. in k. W., l. in A. u. h. W., fast unl. in Ä. L. in Säuren u. Alkalien. Mit Benzoylchlorid in Pyridin entsteht das *Tribenzoylderivat* $C_{34}H_{25} (NH \cdot CO \cdot C_6H_5) (CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5) (O \cdot CO \cdot C_6H_5)$. Krystalle aus Chlf. oder A. F. 187°. — *Phenylhydrazon des 5-Aminosalicylaldehyds*, $C_6H_5 (NH_2)^5 (OH)^2 (CH : N \cdot NH \cdot C_6H_5)^1$. Entsteht neben dem Aminosaligenin aus Benzolazosaligenin u. Phenylhydrazin (s. o.) oder durch Red. von Azobenzosalicylaldehyd (aus Salicylaldehyd u. Benzoldiazoniumchlorid in verd. NaOH; gelbe Krystalle aus verd. A.; F. 128°) mit Phenylhydrazin bei 70° (vgl. PUXEDDU, Gazz. chim. Ital. 46 [1916]. I. 219). Kleine gelbl. Krystalle aus Bzl. F. 165°. *Tribenzoylderivat* $C_{34}H_{25}O_4N_3$. Weiße Krystalle aus Chlf., F. 265°. (Gazz. chim. Ital. 58. 290—97. Palermo, Univ.) RADT.

Giuseppe Oddo und Antonino Giacalone, *Oxydation der Alkohole mit Hilfe des Phenylhydrazins*. Die oxydicierende Wrkg. des Phenylhydrazins (vgl. vorst. Mitt.), bisher nur bei der Osazonbildg. beobachtet, wird an mehreren arom. Alkoholen festgestellt. — *5-Aminosaligenin* gibt mit Phenylhydrazin bei 150° das *Phenylhydrazon des 5-Aminosalicylaldehyds* (vgl. vorst. Ref.). — Das *Phenylhydrazon des Salicylaldehyds* (F. 142°) entsteht aus *Saligenin* u. Phenylhydrazin bei 160° (5—10 Min.). — *Benzaldehydphenylhydrazon* entsteht in geringer Menge bei mehrstd. Erhitzen von *Benzylalkohol* mit Phenylhydrazin auf 180—190°. — Ebenfalls in geringer Menge entsteht *Zimtaldehydphenylhydrazon* aus *Zimtalkohol* u. Phenylhydrazin bei 180—200° nach 15—20 Min.; bei längerem Erhitzen tritt Zers. ein. (Gazz. chim. Ital. 58. 298—300. Palermo, Univ.) RADT.

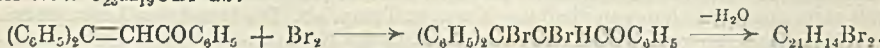
Roger Adams und J. R. Marshall, *Der Gebrauch von Platinoxyd-Platiniswarz bei der katalytischen Reduktion aromatischer Kohlenwasserstoffe*. XVII. (XVI. vgl. C. 1927. II. 1833.) Nach Vers. der Vf. erwies sich dieser Katalysator bei der katalyt. Hydrierung von arom. KW-stoffen verschiedenster Typen als vorzüglich. Es wurde 0,1—0,2 Moll. des Ausgangsmaterials mit 0,2 g Katalysator (beim Triphenylmethan 4-mal 0,2 g, beim α, α -Diphenyläthan u. Dibenzyl 3-mal 0,2 g) in 50 ccm Eg. bei 25—30° u. 2—3 at Druck reduziert. — *Cyclohexan*. Aus *Benzol*. Kp.₇₅₂ 79—79,5°; $n_D^{20} = 1,4242$; $d^{20} = 0,7769$. Red.-Zeit (R.-Z.) 2 Stdn. — *Methylcyclohexan*. Aus *Toluol*. R.-Z. 2,75 Stdn. Kp.₇₄₂ 100—100,2°; $n_D^{20} = 1,4198$; $d^{20} = 0,7687$. — *Äthylcyclohexan*. Aus *Äthylbenzol*. R.-Z. 7,5 Stdn. Kp.₇₄₃ 129,8—130°; $n_D^{25} = 1,4278$; $d^{25} = 0,7899$. — *m-Dimethylcyclohexan*. Aus *m-Xylol*. R.-Z. 21,5 Stdn. Kp.₇₁₇ 118,5—119°; $n_D^{25} = 1,4230$; $d^{25} = 0,773$. — *Trimethylcyclohexan*. Aus *Mesitylen*. R.-Z. 8,5 Stdn. Kp.₇₄₃ 135,5—136°; $n_D^{25} = 1,4257$; $d^{25} = 0,8250$. — *1-Methyl-4-isopropylcyclohexan*. Aus *Cymol*. R.-Z. 7,5 Stdn. Kp.₂₂ 63°; $n_D^{25} = 1,4370$; $d^{25} = 0,8061$. — *Dicyclohexylmethan*. Aus *Diphenylmethan*. R.-Z. 7,0 Stdn. Kp.₁₈ 110—110,5°; $n_D^{20} = 1,4875$; $d^{20} = 0,8884$. — *Tricyclohexylmethan*. Aus *Triphenylmethan*. R.-Z. 48 Stdn. Kp.₄ 163,2°; $n_D^{20} = 1,5264$; $d^{20} = 0,9644$. — α, α -*Dicyclohexyläthan*. Aus α, α -*Diphenyläthan*. R.-Z. 26,5 Stdn. Kp.₇ 112°; $n_D^{25} = 1,4887$; $d^{25} = 0,9070$. — α, β -*Dicyclohexyläthan*. Aus *Dibenzyl*. R.-Z. 37,0 Stdn. Kp.₁₂ 147—148,5°; $n_D^{18} = 1,4760$; $d^{18} = 0,8774$. — *Cyclohexyllessigsäure*. Aus *Phenyllessigsäure*. R.-Z. 5,5 Stdn., Kp.₃ 110 bis 112°; $n_D^{30} = 1,4558$; $d^{30} = 1,007$. — β -*Cyclohexylpropionsäure*. Aus β -*Phenylpropionsäure*. R.-Z. 6,0 Stdn. Kp.₄ 112—114°; $n_D^{25} = 1,4596$; $d^{25} = 1,0178$. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 1970—73. Urbana [Ill.], Univ.) KINDSCHER.

R. Barré und E. P. Kohler, *Die Wirkung von Brom auf β -Phenylbenzylacetophenon*. Hierbei bilden sich hauptsächlich 2 Prodd., deren Mengen mit den Bromierungsbedingungen wechseln. Wird die Chlf.-Lsg. des ungesätt. Ketons unmittelbar

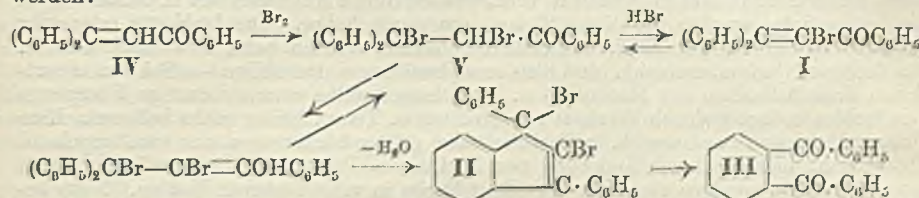
nach Zufügen des Broms am Rückflußkühler gekocht, so daß der gebildete HBr entfernt wird, so entsteht α -Brom- β -phenylbenzalacetophenon zu 90%:



Bei Red. mit Zn + Eg. liefert die Verb. Diphenylpropionphenon. Neben dem α -Brom- β -phenylbenzalacetophenon entsteht eine kleine Menge einer Verb. mit höherem F., die aber nicht identifiziert wurde. Wird die Bromierung durch Zufügen des Broms zu einer Lsg. des Ketons in Chlf. oder Äthylbromid u. Stehen bei Zimmertemp. bewirkt, so wird neben der α -Brom- β -phenylverb. eine Substanz gebildet die aus PAc. gelbe Krystalle vom F. 104—105° u. der Zus. $C_{21}H_{14}Br_2$ abscheidet; diese lösen sich in h. A. u. scheiden sich aus der Lsg. in Form farbloser Krystalle vom F. 130—131° u. der Zus. $C_{22}H_{18}OBr$ ab:



Die Struktur der Verb. wurde durch Ozonisieren bestimmt. Es wurde nur *o*-Dibenzoylbenzol erhalten. Das Dibromid muß somit II sein. Die Verb. vom F. 130—131° ist das Äthoxyderiv., denn es bildet bei der Ozonisierung ebenfalls *o*-Dibenzoylbenzol (III). II kann auch aus α -Brom- β -phenylbenzalacetophenon mit HBr in Eg. erhalten werden:



IV reagiert zuerst mit 1 Mol. Br_2 unter Bldg. von V. Dieses ist sehr unbeständig u. verliert HBr. Dieser Verlust von HBr ist aber reversibel, da II auch aus α -Brom- β -phenylbenzalacetophenon u. HBr erhalten werden kann. Da HBr auch ein Dehydratisierungsmittel ist, so ist die Bldg. von II aus der Enolform VI des Dibromids V leicht erklärlich. Wird HBr entfernt, so wird das Gleichgewicht zur ausschließlichen Bldg. von I verschoben.

Versuche. α -Brom- β -phenylbenzalacetophenon, $C_{21}H_{18}OBr$ (I). Nahezu farblose Krystalle, F. 88—89°. Besitzt ein ziemlich inakt. Br-Atom. — 1,2-Dibrom-1,3-diphenylinden, $C_{21}H_{14}Br_2$. Pyramiden aus PAc. F. 104—105°. Gibt mit k. H_2SO_4 eine gelbe Lsg., die beim Erhitzen rot wird. Hat ein akt. Bromatom u. reagiert leicht mit A. unter Bldg. des Äthoxyderiv. Bei der Ozonisierung entsteht *o*-Dibenzoylbenzol, $C_{20}H_{14}O_2$ vom F. 145—146° aus A. — 1-Äthoxy-2-brom-1-3-diphenylinden $C_{23}H_{18}OBr$. Farblose Krystalle aus A. F. 130—131°. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 2036—40. Cambridge [Mass.] Univ.)

KINDSCHER.

I. Lifschitz und Geert Girbes, *Über Farbe, Molekulargewicht und Elektrolytcharakter bei Triphenylmethanderivaten*. Farblose, salzartige Derivv. des Triphenylmethans sind bisher nur einzeln nachgewiesen (vgl. z. B. K. H. MEYER u. HANTZSCH, C. 1910. I. 743; LIFSCHITZ, C. 1926. I. 923). Ein Parallelismus zwischen Farbe u. Basizität oder Elektrolytcharakter bei Triphenylmethanolderivv. schien nicht zu bestehen. Trotzdem ist in neuester Zeit Farbigkeit vielfach als charakterist. Eig. echter Salze der Triphenylmethanbase angesprochen worden. Indessen bestehen keine Bedenken, die Existenz farbloser Carboniumsalze anzunehmen. Faßt man alle salzartigen Triphenylderivv. als Einlagerungsverbb. $[(C_6H_5)_3C \dots R]X$ auf, so liegt keinerlei Grund vor, aus dem sie unter allen Umständen farbig sein müssen. Farbe kann bei derartigen Stoffen bedingt durch den Liganden R oder durch chinoid. Konst. des Kations auftreten, muß es aber nicht. Nicht die Farblosigkeit, sondern gerade die Farbigkeit vieler Triarylmethylsalze bedarf somit einer besonderen Erklärung. Ein Einblick in die wirklichen Verhältnisse bei der Halochromie kann nach Ansicht der Vff. nicht durch Theorien, sondern nur durch Messung von physikal.-chem. Eigg. der Triarylmethanderivv. gewonnen werden. Vff. teilen zunächst Bestst. von Mol.-Gew. u. Leitfähigkeit an einigen Triphenylmethanderivv. in verschiedenen Medien mit.

Farbe u. Lichtabsorption der Triphenylmethanderivv. Die Derivv. der Triphenylcarbinole existieren in farblosen spektroskop. scharf geschiedenen u. farbigen Reihen. Ein Übergang zwischen den Spektren der farblosen u.

farbigen Derivv. eines gegebenen Carbinols, derart, daß eine durch X in Ar_3CX bestimmte bathochrome Verschiebung u. immer stärkere Ausprägung des Farbbandes aufträte, bestehe nicht; dies zeigt sich besonders deutlich, wenn ein farbloses Carbinolderiv. durch Temp.-Erhöhung in das farbige übergeht. HANTZSCH (C. 1922. I. 266) hat daraus geschlossen, daß die farbigen u. farblosen Verbb. isomer sind, erstere sollen echte Carboniumsalze, letztere Pseudosalze, d. h. echte Methanderivv. bzw. Ester sein. Aus dem opt. Befund geht jedoch mit Sicherheit nur hervor, daß die beiden Reihen konstitutiv verschieden sein müssen. Alle farbigen Derivv. desselben Carbinols enthalten denselben, von dem der farblosen verschiedenen Chromophor. Ob beide Reihen überhaupt isomer sind, ist nur durch das Mol.-Gew., nicht durch opt. Daten zu entscheiden. Die Lösungsfarbe der farbigen Derivv. (abgesehen von Farbstoffsalzen) hängt stets ausgesprochen von Medium, Konz. u. Temp. ab. Die benutzten Lösungsm. lassen sich nach steigender Farbigkeit der Lsgg. in die Reihe Ä.-A.-Aceton-Nitrobenzol-Acetonitril-Campher-Chlf. ordnen. Im übrigen nimmt die Farbigkeit mit steigender Konz. u. steigender Temp. zu. Nach WALDEN gibt das braunrote *Triphenylmethylperchlorat* in Aceton verd. farblose u. konz. braune Lsgg., ähnliches gilt beim *Anisyl-diphenylcarboniumperchlorat* (Anisyl = p-Methoxyphenyl). Die farbigen konz. Lsgg. dieser Perchlorate in Aceton u. Chlf. werden durch Abkühlen mit fl. Luft farblos; die festen Salze werden bei dieser Temp. nur wenig heller. Die farblosen oder sehr schwach farbigen alkoh. Lsgg. mancher Perchlorate werden beim Erwärmen orange. Die farbigen Carboniumverbb. sind also energiereicher u. instabiler. — Bei den eigentlichen Farbstoffsalzen der Rosanilin- u. Malachitgrünreihe waren derartige Übergänge von farblos in farbig durch Wechsel von Medium u. Temp. bisher nicht bekannt. Eine Umwandlung von Leukoverbb. in Farbstoffsalze gelang höchstens u. nur vorübergehend photochem., niemals durch Änderung von Medium u. Temp.; die Farbstoffsalze l. sich niemals farblos, sondern stets mit derselben Farbe in verschiedenen Medien. Ob ein bestimmtes Farbstoffsalz in Farbstoff- oder Leukoform stabil ist, hängt im allgemeinen wesentlich vom Amin, nur in geringem Maße vom Kation ab. Bei passender Wahl des Anions können aber Farbstoffsalz u. Leukoverb. in ihrer Stabilität so weit vergleichbar werden, daß durch Erwärmen oder Wechsel des Mediums wechselseitige Umwandlung erfolgt. Bei den *Aziden*, *Ferrocyaniden* u. *Rhodaniden* des *Malachitgrüns* u. *Krystallvioletts* ist neben der farbigen stets eine farblose Form nachzuweisen, die besonders in der Diaminreihe, u. zwar in der Reihenfolge Rhodanid- Ferrocyanid- Azid beständig ist. Wird das Malachitgrünazid farblos oder mit einer geringen Menge grüner Form isoliert, so l. es sich mit nur vom Lösungsm. abhängiger Farbe, u. zwar in A. intensiv blaugrün, in Acetonitril blaugrün, in Nitroblz. smaragdgrün, in Aceton hellblaugrün, in Chlf. u. Tetralin schwach grün, in Bzl., Ä., Essigester, PAe. farblos, um beim Abdunsten farblos auszukristallisieren. Temp.-Erhöhung verstärkt die Farbe oder ruft sie hervor. Das Verh. ist dem der gewöhnlichen Carboniumsalze analog, doch fehlt jeder Einfluß der Konz. — Die photochem. Umwandlung von farblos in farbig kann hier nicht verfolgt werden, weil Malachitgrünazid u. *Triphenylmethylazid* im Ultraviolett in eigentümlicher Weise umgewandelt werden. Die farblosen alkoh. Lsgg. werden bei Bestrahlung ziegelrot bis braunrot u. werden leitend. Vielleicht bilden sich heterocycl., N-haltige Verbb. — Wie die Lsgg. der Azide, Ferrocyanide u. Rhodanide dieser Farbstoffe enthalten wohl auch die ihrer mineralischen Salze ein Gleichgewicht zwischen einer farblosen u. einer farbigen Form, worauf die intensivere Farbe der Malachitgrün-Schwermetallsalze hinweist. Wenn dieses Gleichgewicht auch sehr weit nach der Farbstoffseite verschoben ist, so besteht doch immerhin nur ein gradueller Unterschied zwischen den Salzen der einzelnen Säuren. Eine Sonderstellung nehmen hier nur die typ. Leukoverbb., vor allem die Cyanide ein, deren Lsgg. nur durch Bestrahlen zu verändern sind. Obgleich die bei Zusatz von $HgCN$ zu farblosen Malachitgrünazidlsgg. erhältlichen Farbstoffquecksilbercyanide $[(H_2N \cdot C_6H_4)_3C \dots R]^+ [Hg(CN)_3]^-$ völlig beständig sind u. sich nicht in die Leukoform $(H_2N \cdot C_6H_4)_3C \cdot CN \dots Hg(CN)_2$ umlagern, sind sie aus den Leukocyaniden der Farbstoffe nicht ohne Bestrahlung zu erhalten, die Lsgg. der Leukocyanide enthalten also kein Gleichgewicht. Ganz ähnliches gilt auch von den Cyaniden u. Aziden des Triphenylcarbinols u. seiner Methoxyderivv., sie sind farblos u. Nichtelektrolyte, bleiben es auch bei Zusatz von Schwermetallsalz, im Gegensatz zu den entsprechenden Triarylmethylrhodaniden. Bei Bestrahlung liefert aber Triphenylacetonitril Carbinol u. $HgCN$, Triphenylmethansulfonsäure Carbinol u. SO_2 , also Hydrolyseprod. von Elektrolyten. Es ist anzunehmen, daß hier wie bei den Leukoverbb. der Farbstoffe

das Licht zunächst die Methanverb. unter Einlagerung von Medium in einen Elektrolyten umwandelt, der entweder hydrolysiert wird oder weiter mit konstitutiv verschiedenen Formen ins Gleichgewicht kommt. Damit würde der Einfluß des Mediums, die leichte Verschiebbarkeit des genannten Gleichgewichts u. die Sonderstellung der echten Leukoverbb. verständlich.

Mol.-Gew.-Bestst. Die *Cyanide* des *Triphenyl-, Anisyl-, Dianisyl-, phenyl-* u. *Trianisylcarbonols* zeigen in ihren stets farblosen Lsgg. n. Mol.-Gew. (untersucht in absol. A. u. Chlf.). Weder für Dissoziation u. Solvolyse noch für Assoziation liegen Anzeichen vor. Innerhalb der Meßgenauigkeit ist das Mol.-Gew. unabhängig von der Konz. Anders verhalten sich die *Rhodanide*. Im nicht dissoziierenden Chlf. sind sie monomolar, unabhängig vom Auftreten einer geringen Farbe; in A. zeigen sie 60—75% des berechneten Mol.-Gew., wiederum unabhängig vom Auftreten geringer Färbung. Die Stoffe zeigen in sd. A. keine Zers. Die Dissoziation ist elektrolyt., sie ist in konz. Lsgg. geringer. Die Lsgg. zeigen im Gegensatz zu denen der Cyanide erhebliches Leitvermögen. Die in festem Zustand farblosen, in Lsg. schwach oder oder nicht gefärbten Triphenylmethanderivv. zeigen also stets ein einfaches bzw. ein auf elektrolyt. Dissoziation deutendes Mol.-Gew., im Gegensatz zu den farbigen Carboniumsalzen. Hier wurden die *Perchlorate* der methoxylierten Triphenylcarbinole untersucht. Die tiefgefärbten Lsgg. in Chlf. zeigen viel zu hohe, mit steigender Konz. wachsende Mol.-Gew., dasselbe Verh. zeigen die Lsgg. in Campher. Die orangefarbige Lsg. des Trianisylmethylperchlorats in Aceton enthält dagegen einen stark dissoziierten Elektrolyten, dessen Mol.-Gew. von der Konz. unabhängig ist. Aus kryoskop. u. ebullioskop. Messungen in Nitroblz. (die k. Lsgg. der Perchlorate sind gelb bis orange, die h. Lsgg. tief dunkelrot) schließen Vff., daß auch hier die Zunahme der Farbtintensität mit der Mol.-Größe parallel geht. Die Mol.-Gew. der Perchlorate nähern sich den n. um so mehr, je schwächer die Lsgg. absorbieren.

Leitfähigkeitsmessungen. Im Einklang mit den Mol.-Gew.-Bestst. sind die *Cyanide* u. *Azide* des Triphenylcarbinols u. der Methoxytriphenylcarbinole unter allen Umständen Nichtelektrolyte. Dasselbe gilt von den Leukocyaniden der Di- u. Triaminotriphenylmethanfarbstoffe. Dagegen besitzt das *Malachitgrünazid* in absol. A. (blaugrün), kaum dagegen in Nitroblz. (hellgrün) Elektrolytcharakter; dieser ist schwächer als der des Malachitgrünchlorids. Farbtintensität u. Leitvermögen steigen bei Zusatz anion. Komplexbildner, z. B. $\text{Hg}(\text{CN})_2$, zur Nitrobenzollsg. des Azids. Eine Lsg. mit 2 Moll. $\text{Hg}(\text{CN})_2$ auf 1 Mol. Azid (tief dunkelgrün) zeigt ein Leitvermögen, das langsam auf ca. $\frac{2}{3}$ von dem der äquivalenten Chloridlsg. anwächst. Die Lsgg. des Malachitgrünchlorids enthalten z. T. noch undissoziierte Leukoform. — Das relative Leitvermögen nimmt bei den untersuchten Verb. in der Reihenfolge A., Aceton, Acetonitril, Nitroblz. ab. — Die *Ferrocyanide* der Methoxytriphenylcarbinole sind in A. u. Acetonitril swl., die meist farblosen, höchstens schwach gelben Lsgg. zeigen erhebliches Leitvermögen. Sie verhalten sich analog den *Rhodaniden*, die ebenfalls keinen Parallelismus zwischen Farbe u. Leitvermögen aufweisen. Die alkoh. Lsg. des *Triphenylmethylrhodanids* zeigt 2 Min. nach Herst. bei 25° nur ca. $\frac{1}{10}$ des endgültigen Leitvermögens, es steigt in 1 Stde. auf die Hälfte, in 24 Stdn. auf den Endwert. Die Monoanisylverb. stellt sich rascher ein, die Dianisylverb. weist kein Zeitphänomen auf. Auch in Aceton u. Acetonitril leiten die *Rhodanide* beträchtlich, die Werte sind infolge der langsamen Einstellung bei Triphenyl- u. Anisyl-*diphenylrhodanid* teilweise unsicher. Durch Bestrahlung ist infolge Zers. keine raschere Einstellung zu erreichen. Triphenylmethylrhodanid leitet auch in Nitroblz. merklich. Bei Zusatz von $\text{Hg}(\text{CN})_2$ erreichen die *Rhodanide* Leitfähigkeiten, die denen der besten Elektrolyte gleichkommen. Parallelismus zwischen Farbe u. Leitvermögen besteht auch hier nicht. Dieselbe Unabhängigkeit von Farbe u. Leitvermögen zeigt sich bei den in A., Aceton, Acetonitril u. Nitroblz. eingehend untersuchten *Perchloraten*. Das Leitvermögen des Trianisylcarboniumperchlorats hat in Nitroblz. zwischen 5 u. 150° ganz ähnliche Temp.-Koeffizienten wie $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+\text{J}^-$; während aber die Farbe der Carboniumsalzsg. von orange- bis dunkelrot vertieft wird, bleibt der Temp.-Koeffizient n. — Die intensiv farbigen Carboniumsalzsgg. enthalten einen starken, durch Autokomplexbldg. unter Assoziation entstandenen ternären Elektrolyten, dessen merichinoides Kation durch Einlagerung von Medium entstanden ist. Die beobachteten Zeitphänomene sind als langsame Einlagerung von Lösungsm. in das Kation zu deuten. Solvolysen kommen jedenfalls für die Erklärung des Leitvermögens der farblosen Lsgg. nicht in Frage.

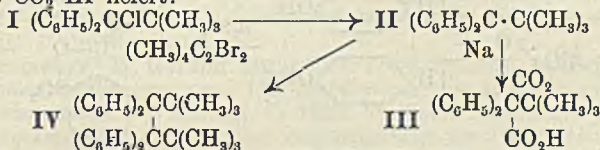
Theoretisches. Nach den bisher festgestellten Tatsachen zerfallen die Triphenylmethanderiv. $\text{Ar}_3\text{C}\cdot\text{X}$ in 2 Klassen. In der 1. ist die $\text{C}\cdot\text{X}$ -Bindung homöopolar; diese Stoffe sind Nichtelektrolyte, liefern zumindest nicht nachweisbar Triarylmethylionen. Neben Tetraphenylmethan, Triphenyläthan usw. gehören hierher die Cyanide, Azide, Sulfonsäuren usw. In der 2. Klasse ist die $\text{C}\cdot\text{X}$ -Bindung heteropolar; sie kann ionogen werden. Dies ist nach A. WERNER nur durch Einlagerung von Lösungs- oder anderen Molekülen möglich: $[\text{Ar}_3\text{CX}] + \text{R} \rightleftharpoons [\text{Ar}_3\text{C} \dots \text{R}] + \text{X}'$, die so entstandenen Elektrolyte sind opt. mit ihren Ausgangsstoffen $[\text{Ar}_3\text{CX}]$ nicht ident., sie können farblos oder farbig sein. Ausgesprochene Farbe kann weiterhin durch strukturelle Veränderung des Kations, z. B. durch Umlagerung in chinoide Formen erfolgen. Als Einlagerungsmolekül kann auch ein 2. Molekül des Elektrolyten selbst auftreten; es entsteht dann ein merichinoides Ion mit farbstoffartiger Absorption. Diese Auffassung der *Carboniumhalochromie* läßt sich auch auf andere Farbstoffklassen ausdehnen. — Vff. polemisieren an mehreren Stellen gegen DILTHEY u. WIZINGER (C. 1925. I. 2687. 1927. II. 563. 1928. I. 2831).

Präparatives. *Absol. A.* Wird 24 Stdn. im geschlossenen Kupferkessel mit CaO auf 100° erhitzt, dest., 24 Stdn. mit CaO unter Rückfluß gekocht u. dest. Kp.₇₆₅ $78,50^\circ$ (korr.). Leitvermögen $2,2\text{--}2,6 \cdot 10^{-7}$. — *Aceton* aus der Bisulfidverb. wird 8 Tage über Na_2SO_4 getrocknet, mehrfach fraktioniert. Leitvermögen $2,4\text{--}2,7 \cdot 10^{-7}$. *Acetonitril*, mehrfach über P_2O_5 dest. Leitvermögen $4\text{--}5 \cdot 10^{-7}$. *Nitrobenzol*, dest., Kp.₁₆ $93\text{--}95^\circ$, durch Ausfrieren weiter gereinigt. Leitvermögen $0,7\text{--}1,4 \cdot 10^{-7}$. *Chlf.*, wiederholt mit konz. H_2SO_4 geschüttelt, mit verd. Sodalg. u. W. gewaschen, über K_2CO_3 getrocknet u. fraktioniert, über K_2CO_3 aufbewahrt. — *Tetraäthylammoniumjodid*. Aus Triäthylamin u. $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$. — *Tri-p-anisylmethan*. Man läßt es aus der Lsg. in wenig Eg. im Dunkeln in offener Schale krystallisieren, bis es in Ä. mit starker HCl keine Gelbfärbung mehr gibt. F. 49° . Gibt mit reiner H_2SO_4 Rotfärbung, ob auch reinste Präparate diese Eig. zeigen, ist nicht entschieden. Ist besonders im Licht stark oxydabel. — *Tri-p-anisylcarbinol*. Bei der Darst. ist richtige Dosierung des PbO_2 ($\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{2}$ Mol.) wesentlich. F. 82° . Als Nebenprod. entsteht *p,p'*-Dimethoxybenzophenon. — *Analyse von PbO_2* : 0,5 g PbO_2 , 1,2 g KJ u. 10 g $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ werden gemengt u. mit 30 ccm 10% Essigsäure auf ca. 30° erwärmt, das freigemachte Jod mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ sofort weggenommen. Das Peroxyd I. sich rasch, PbJ_2 fällt nicht aus. Gute Resultate. — *Di-p-anisylphenylmethan*. Darst. im wesentlichen nach FEUERSTEIN u. LIPP (Ber. Dtsch. chem. Ges. 35 [1902]. 3253). F. $99\text{--}100^\circ$ (aus A.). — *Di-p-anisylphenylcarbinol*. Aus dem Methan u. PbO_2 in Eg. *p-Anisylldiphenylcarbinol*. Aus Anissäuremethylester u. $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$. — *Anissäure* aus Anisöl mit CrO_3 -Gemisch; man mäßigt die Rk. durch Kühlen mit W., bei zu langsamer Oxydation entsteht Anisaldehyd, bei zu rascher wird die Anissäure zerstört. F. 184° . *Methylester*, F. $49\text{--}49,5^\circ$ aus Methanol. — *Tri-p-anisylmethylperchlorat*. Carminrote Krystalle aus A., F. 193° . — *Di-p-anisylphenylmethylperchlorat*. Aus dem Carbinol mit Acetanhydrid u. HClO_4 . F. 210° . GOMBERG u. CONE (LIEBIGS Ann. 370 [1909]. 192) geben $113\text{--}114^\circ$ an; wahrscheinlich Druckfehler. — *p-Anisylldiphenylmethylperchlorat*. F. 191° (aus anhydridhaltigem Eg.). — *Triphenylmethylperchlorat*. Aus dem Carbinol in w. Acetanhydrid mit einer Lsg. von 70% HClO_4 in w. Acetanhydrid (Vorsicht!). Braungelbe bis dunkelbraune Krystalle. F. 150° . Die von GOMBERG u. CONE (l. c.) beschriebenen 2 Formen waren nicht zu isolieren. — *Tri-p-anisylacetonitril*. F. 128° . — *Di-p-anisylphenylacetonitril*. Aus Benzoylcyanid, Anisol u. AlCl_3 . F. 95° . — *Benzoylcyanid* aus PAe. (Kp. $60\text{--}90^\circ$) mit F. $33\text{--}34^\circ$; Kp.₁₆ $95\text{--}96^\circ$. — *p-Anisylldiphenylacetonitril* konnte nach VORLÄNDER, v. D. MERWE u. v. BODECKER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 44. 2474 [1911]) nicht erhalten werden. Bldg. aus Anisylldiphenylmethylchlorid u. $\text{Hg}(\text{CN})_2$ bei 150° . Krystalline M. aus Eg. F. $117\text{--}118^\circ$. Mit konz. H_2SO_4 höchstens schwach gelb. Das Präparat von VORLÄNDER u. Mitarbeitern hatte F. 137° u. gab mit H_2SO_4 Violettfärbung. — *Tri-p-anisylmethylrhodanid*. Nicht rein erhalten. Aus dem Carbinol u. HCNS oder aus dem Chlorid oder Perchlorat u. KCNS gelber bis oranger Sirup. — *Di-p-anisylphenylmethylrhodanid*. Aus dem Perchlorat in Chlf. mit KCNS . Farblose Krystalle aus Chlf. durch absol. A. F. 112° . Die Schmelze ist gelb. Ll. (schwach gelblich) in Chlf., bei höherer Temp. gelb; zwl. (farblos) in k. A., die h. Lsg. ist schwach gefärbt. — *p-Anisylldiphenylmethylrhodanid*. Krystalle aus Eg. F. 72° . — *Triphenylmethylrhodanid*. Aus frisch bereitetem Perchlorat. F. 137° . — *Triphenylmethylchromat*. F. 145° . Sehr unbeständig. Die gelben Lsgg. in organ. Fl. zers. sich ziemlich rasch. — *Triphenylmethylazid*. Aus dem Perchlorat in Chlf. u. NaN_3 . Krystalle.

F. 65. — *Trianisylmethylazid*. F. 74° (nicht völlig rein). *Malachitgrünazid*. Aus Malachitgrünchlorid in W. u. NaNO_2 unter Durchschütteln mit Bzl. Farblose oder oberflächlich mattgrüne Krystalle. F. 118—119°. Wl. in k., leichter in h. W., beim Kochen Hydrolyse unter Carbinolabscheidung. Ll. in organ. Mitteln außer in tiefsd. PAe. *Brillantgrün* verhält sich wie Malachitgrün. *Krystallviolett u. Pararosanolin* geben Azide, deren farblose Formen unstabiler, wenn auch in kleinen Mengen isolierbar sind. Die farblosen Lsgg. von Triphenylmethylazid in A. u. von Malachitgrünazid in Bzl. färben sich im Quarzultaviolettl. ziegelrot bis braunrot; das Leitvermögen in A. nimmt bis zu einem Grenzwert zu. Malachitgrünazid zeigt diese Rk. schon im Glasrohr. — *Tri-p-anisylmethylferrocyanid* $[(\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{C}]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Aus dem Perchlorat in Chlf. u. $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$. Mattgelblich. Enthält etwas Chlf. F. 230° (Zers.). — *Di-p-anisylphenylmethylferrocyanid*. Farblos, enthält lufttrocken 1 CHCl_3 . — *Anisyl-diphenylmethylferrocyanid*. Farblos. Enthält 2 CHCl_3 . F. 238° (Zers.). — *Triphenylmethylferrocyanid*. Farblos, mit 2 CHCl_3 . F. 280°. Die Ferrocyanide sind unl. in W., ll. in Tetralin, sl. in Chlf., sonst wl. — Schüttelt man eine wss. Lsg. von Malachitgrünchlorid u. $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ mit PAe. (Kp. 60—80°) aus, so hinterbleibt beim Abdampfen des PAe. eine geringe Menge farbloses *Malachitgrünferrocyanid*, das mit A. tiefblaugrün wird. — *p-Dimethylaminobenzalacetone*. Scheint in 2 Formen zu existieren. Die an der Luft heller werdenden rotorangen bis ziegelroten Krystalle aus der bichromatosen Lsg. in A. (F. 128°) liefern aus sd. Lg. (gelbe Lsg.) gelborange Blättchen (F. lufttrocken 128—129°), aus sd. W. feine hellgelbe Blättchen, F. 135°. Zl. in W., Eg. l. mit dunkelroter Farbe, die Lsg. gibt im Vakuum über KOH rotbraune Krusten, F. 121°, die durch W. wieder in die helle, hochschm. Form übergehen. Die helle Form wird durch Bestrahlung tiefer farbig. Die F.-Angabe 232—235° (SACHS u. LEVIN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 35 [1902]. 3575) ist (wohl durch Druckfehler) ca. 100° zu hoch; vgl. RUPE u. SIEBEL, C. 1906. II. 1324. *Phenylhydrazon*, goldglänzende Blättchen aus A., F. 164,5°; anscheinend existiert eine tieferschm., dunklere Form. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 1463—91. Groningen, Univ.)

OSTERTAG.

James B. Conant und Newell M. Bigelow, *Di-tert.-butyltetraphenyläthan*. (Vgl. C. 1926. II. 894.) Beim Studium der Dialkyldixanthyle war gefunden worden, daß sek. Alkylgruppen die Dissoziation in freie Radikale befördern. Die engen Beziehungen zwischen Dixanthyl u. Tetraphenyläthan ließen erwarten, daß sek. u. tert. Gruppen in diesem KW-stoff zu dissoziierenden Verbb. führen würden. Über Di-tert.-butyltetraphenyläthan, das SCHLENK (LIEBIGS Ann. 394 [1912]. 201) durch Einw. von mol. Ag auf $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CC}_4\text{H}_9\text{Cl}$ erhielt, gibt er an, daß dieser KW-stoff keine Dissoziationsfähigkeit besitzt. Die Identität der Verb. von SCHLENK ist aber fraglich; *tert. Butyl-diphenylchlormethan* (I) erleidet leicht Umlagerung, so daß es notwendig erscheint, Reagenzien zu benutzen, die das Chloratom rasch bei Zimmertemp. entfernen. 40%ig. Na-Amalgam oder ein großer Überschuß an Na-K-Legierung waren wirksam. Wird eine 20%ig. Lsg. des Chlorids vom F. 71—72° in trockenem Ä. u. N_2 -Atm. mit einem dieser Reagenzien bei 0—10° geschüttelt, so tritt Rk. ein, u. ein rotes Metallderiv. II wird gebildet. Beim Behandeln mit CO_2 liefert es eine Säure III. II kann zum entsprechenden Äthan durch Behandeln mit Tetramethyläthylendibromid umgewandelt werden. Die erhaltene Verb. ist sehr empfindlich gegen Sauerstoff. Es ist IV. Wird eine äth. Lsg. von IV mit 40%ig. Na-Amalgam geschüttelt, so entsteht ein rotes Metallderiv., das mit CO_2 III liefert:

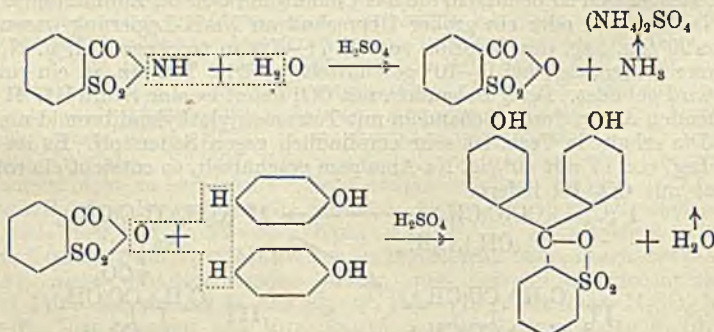


Wird das isomere Chlorid $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{CCl}(\text{CH}_3)_2$ vom F. 103—106°, welches, wie BATEMAN u. MARVEL (C. 1928. I. 343) zeigten, SCHLENK verwendete, mit Na-K-Legierung in Ä. geschüttelt, so ergibt sich ein ganz anderes Metallderiv. Beide, das hochschmelzende Chlorid u. der entsprechende ungesätt. KW-stoff (*Diphenyl-3,3-methyl-2-buten-1*) bilden dieselbe rote K-Verb. Beim Behandeln mit CO_2 ergibt sich eine Säure mit gleicher Zus. wie III, aber ganz anderen Eigg. (F. 217°). Ein amorpher *p*-Nitrobenzylester zeigte ein Mol.-Gew., das doppelt so groß als das Mol.-Gew. des entsprechenden Esters von III war. Die Säure hat daher die Formel $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{O}_4$. Bei Behandlung mit Tetramethyläthylendibromid oder Hg-Chlorid entstand ein gegen O_2

nicht empfindliches Öl. Bei Einw. von K-Na-Legierung regenerierte dieses Öl die rote Metallverb., die mit CO_2 wiederum die Säure F. 217° lieferte. Das Metallderiv., das vom hochschmelzenden Chlorid oder ungesätt. KW-stoff gebildet wird, differtiert in seiner Farbe u. seinen Rkk. von II. Wird eine ungenügende Menge Na-K-Legierung bei der Herst. von K-tert.-Butyldiphenylmethyl verwendet, so wird die Ausbeute erniedrigt u. ca. $\frac{1}{2}$ des Chlorids wird in einen isomeren KW-stoff verwandelt, der gegen O_2 nicht empfindlich ist u. mit Na-K-Legierung nicht reagiert. Die Benutzung von 40%ig. Na-Amalgam vermeidet seine Bldg. u. ist daher vorzuziehen. IV ähnelt in seinen Eigg. Dibenzylidixanthyl. Bei 20° absorbiert es in Brombenzol die theoret. Menge O_2 in 4 Min.; es konnte aber kein Peroxyd isoliert werden. Es reagiert bei 20° mit 40%ig. Na-Amalgam in Bzl. u. Ä., aber nicht mit 1%ig. Amalgam in Ä. Selbst seine verd. Lsgg. sind nur sehr schwach bei 25° gefärbt. Eine 0,05-mol. Lsg. wird beim Erwärmen auf 50° citronengelb; beim Abkühlen verblaßt die Farbe. Bei 100° wird die Farbe tiefer, ändert sich aber nicht mehr bei Steigerung der Temp. auf 130°. Wird eine Lsg. einige Zeit auf 100° oder höher erhitzt, so wird die Farbe orangegelb u. verblaßt nicht mehr beim Abkühlen. Diese Zers. wurde durch Mol.-Gew.-Best. studiert. 6 Min. Erhitzung auf 100° (5%ig. Lsg.) genügte, um das scheinbare Mol.-Gew. von 390 auf 266 zu erniedrigen u. nach 12 Min. wurde der Wert 227 erreicht, während der theoret. Wert für vollständige Spaltung 223 ist; weiteres Erhitzen war ohne Wrkg. Die Prodd. der Wärmezers. konnten nicht isoliert u. identifiziert werden. Ein Vergleich dieser Tatsachen mit dem Verhalten von Hexaphenyläthan zeigt, daß die tert.-Butylgruppe etwas weniger wirksam als die Phenylgruppe hinsichtlich der Beförderung der Dissoziation ist.

Versuche. tert.-Butyldiphenylchlormethan. Aus tert.-Butyldiphenylcarbinol u. Thionylchlorid. F. 71°. — tert.-Butyldiphenylessigsäure, $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_2$. Durch Behandeln vorst. Verb. mit 40%ig. Na-Amalgam u. Einw. von CO_2 auf das Metallderiv. F. 160°. p-Nitrobenzylester, $\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{N}$. F. 77°. — Di-tert.-butyltetraphenyläthan, $\text{C}_{34}\text{H}_{38}$. F. 138 bis 141°, aus Ä. + PAe. in N_2 -Atm. F. in Luft 40–50°. — isom. KW-stoff $\text{C}_{34}\text{H}_{38}$. Aus $4\frac{1}{2}$ g I in 40 ccm Ä. beim Schütteln mit 2 g Na-K-Legierung während 24 Stdn. u. Einleiten von CO_2 neben tert.-Butyldiphenylessigsäure. F. 145°, aus A. u. Ä. Reagiert nicht mit O_2 oder Na-K-Legierung. — Diphenyltrimethylchloräthan. Darst. aus 3,3-Diphenyl-2-methylbuten-1 u. HCl. Liefert in 20% äth. Lsg. beim Schütteln mit Na-K-Legierung eine dunkelrote K-Verb., die bei Einw. von CO_2 eine Säure $\text{C}_{36}\text{H}_{40}\text{O}_4$ vom F. 214–224° unter Zers. (mit einem p-Nitrobenzylester, $\text{C}_{50}\text{H}_{48}\text{O}_8\text{N}_2$) liefert. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 2041–49. Cambridge [Mass.], Univ.) KINDSCHER.

R. Freas und E. A. Provine, Eine neue Methode zur Darstellung von Phenolsulfonphthalein und Bromsulfonphthalein. Die Rk. verläuft vermutlich folgendermaßen:



Wird Saccharin mit Phenol in Ggw. von H_2SO_4 erhitzt, so entsteht Phenolrot. Hohe Temp. bis zu 180° geben einen Farbstoff in guter Ausbeute, aber von sehr dunkler Beschaffenheit, der aus der Lsg. schwer ausscheidbar ist. Es scheint, daß steigende Temp. die Ausbeute allmählich erhöhen, jedoch zu einer Verschlechterung des Prod. führen. Die maximale Temp., die ein gutes Prod. liefert, ist 125°. Bei dieser Temp. geben 10 g Saccharin mit Phenol im Mol.-Verhältnis 1:4,9 u. H_2SO_4 im Verhältnis 1:3,9 bei einer Erhitzungsdauer von 48 Stdn. die besten Ausbeuten. Bei der Prüfung einer Reihe von Metallsulfaten auf einen event. katalyt. Einfluß auf die Rk. konnten keine positiven Ergebnisse erhalten werden. Da bei Verwendung von H_2SO_4

immer die Gefahr der Sulfonierung vorliegt, sofern nicht die Temp. niedrig gehalten wird, wurden Verss. mit anderen Kondensationsmitteln angestellt, die aber nicht zum Erfolge führten. Die Überführung des Phenolrots in *Tetrabromphenolsulfonphthalein* (*Bromphenolblau*) gelingt durch Behandeln von 5 g Phenolrot in 100 ccm absol. A. mit der berechneten Menge Brom unter Kühlen. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 2014—17. Baton Rouge, Louisiana, Univ.)

KINDSCHER.

Eduard Hertel und Jakob van Cleef, *Über Komplex-Isomerie und Komplex-Salz-Isomerie*. In früheren Arbeiten (C. 1924. II. 2025. 1927. I. 1465) wurde über die Existenz von Verb. berichtet, die zwei verschiedenen Klassen von Mol.-Verb. angehören; z. B. lieferte 2,6-Dinitrophenol mit 4-Brom-1-naphthylamin eine gelbe (F. 91,5°) u. eine rote (F. 68°) Mol.-Verb. von gleicher Zus. (1:1). Nach LEVI (C. 1925. I. 333) sind die Röntgenogramme von gelbem u. rotem HgO innerhalb der Vers.-Fehler ident. Es erschien daher interessant, die beiden obigen komplexisomeren Mol.-Verb. daraufhin zu untersuchen, ob sie sich ebenso verhalten oder ob ihre Gitter verschieden sind. In derselben Kammer aufgenommene DEBYE-SCHERRER-Diagramme der beiden Formen weisen so große Unterschiede in den Interferenzkreisen auf, daß die Krystallgitter sicher prinzipiell verschieden sind. — Nachdem Komplexisomerie bei zahlreichen Systemen aus Polynitrophenolen u. primären arom. Aminen nachgewiesen war, wurde untersucht, ob bei Systemen aus arom. Polynitrothern u. tert. arom. Aminen ähnliche Fälle auftreten. Löst man 2,4,6-Trinitroanisol (F. 63°) in *Dimethylamin*, so entsteht eine tiefrote Fl., aus der beim Abkühlen unbeständige rote Nadeln auskrystallisieren. Beim Erwärmen wird die Lsg. immer heller, bei kurzem Aufkochen gelb; nun krystallisieren beim Abkühlen gelbe Nadeln von *Trimethylphenylammoniumpikrat* (F. 121—122°), das auch aus $C_5H_5 \cdot N(CH_3)_3$ (F. 217°) u. Silberpikrat erhalten wird. Beim Auflösen von 2,4,6-Trinitroanisol in *Dimethyl- α -naphthylamin* erhält man eine tiefrote Lsg., aus der beim Abkühlen Trinitroanisol krystallisiert. Die gesuchten Isomeren wurden endlich aus *Dimethyl- β -naphthylamin* (F. 45°) u. 2,4,6-Trinitroanisol erhalten. Die tiefrote Lsg. der Komponenten in 60° u. absol. A. gibt beim Abkühlen unter 0° tief dunkelrote Nadeln von lebhaftem Oberflächenglanz, F. 68 bis 69°, aus A. unverändert krystallisierbar, Konst. ist die einer Mol.-Verb. $CH_3O \cdot C_6H_2(NO_2)_3 \dots C_{10}H_7 \cdot N(CH_3)_2$. Erhitzt man die tiefrote Schmelze weiter, so erstarrt sie von 77—120° allmählich wieder zu einem gelben Krystallbrei. Der entstandene gelbe Körper schm. bei 190° (Zers.) u. ist ident. mit dem aus $C_{10}H_7 \cdot N(CH_3)_3$ u. Silberpikrat erhaltenen *Trimethyl- β -naphthylammoniumpikrat*, $C_{10}H_7 \cdot N(CH_3)_3 \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Die rote Mol.-Verb. (F. 68—69°) gibt tieffarbige, das gelbe Trimethylnaphthylammoniumpikrat gelbe Lsgg. Es ist unmöglich, aus der gelben Verb. die rote wiederzugewinnen. Da die gelbe Verb. durch Anlagerung der Methylgruppe des Trinitroanisols an den N des Dimethyl- β -naphthylamins entsteht u. nicht mehr als Mol.-Verb. aufgefaßt werden kann, darf diese neue Isomerie nicht mehr als Komplexisomerie (nach HERTEL) gelten. Sie wird als *Komplex-Salz-Isomerie* bezeichnet, weil das eine Isomere eine echte Mol.-Verb., das andere ein Salz (quaternäres Ammoniumsalz) ist. Der prinzipielle Unterschied zwischen *Komplexisomerie* u. *Komplex-Salz-Isomerie* besteht vor allem darin, daß bei ersterer die gelben Isomeren in Schmelzen u. Lsgg. teilweise in die Komponenten dissoziieren, während bei der Komplex-Salz-Isomerie die gelben Isomeren nicht in die Komponenten zerfallen können; vgl. die Zustandsdiagramme der beiden typ. Systeme 4-Brom-1-naphthylamin + 2,6-Dinitrophenol u. 2,4,6-Trinitroanisol + *Dimethyl- β -naphthylamin* im Original. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 1545—49. Bonn, Univ.)

OSTERTAG.

Engen Bretscher, H. Gordon Rule und John Spence, *Optische Aktivität und Polarität substituierender Gruppen*. IX. *Menthylester der Methoxynaphthoesäuren und Diphenyl-2-carbonsäuren*. (VIII. vgl. C. 1928. II. 652.) Die *Menthylester* der 2-, 4-, 5- u. 8-Methoxy-1-naphthoesäure wurden neu hergestellt, die Herst. des unsubstituierten 1-Naphthoats u. der 1- u. 3-Methoxy-2-naphthoate wiederholt. Zum Vergleich wurden die *Menthylester* der Diphenyl- u. 2'-Methoxydiphenyl-2-carbonsäuren hergestellt. Auffallend ist die überraschend starke Tribolumineszenz der 3-Methoxy-2-naphthoesäure- u. 8-Methoxy-1-naphthoesäurementhylester, die beim Verreiben im Mörser bei Tageslicht ein helles violettes Leuchten geben. Messungen der Drehung ergaben: In jeder, zur Carboxylgruppe benachbarten Stellung verringert die Methoxygruppe die Drehung der 1- u. 2-Naphthoate, im Falle der 2-Methoxy-1-naphthoesäure tritt sogar Umdrehung des Vorzeichens ein. In der 4-Methoxy-1-naphthoesäure vergrößert der p-Substituent die Drehung, in der 5-Stellung hat er keinen oder nur geringen Einfluß. Eine Methoxyl-

gruppe in peri-Stellung verringert ebenfalls die Rotation, woraus für den in Frage kommenden ortho-Effekt eine Wrkg. durch den Raum folgt. Eine Phenylgruppe in 2-Stellung eines Menthylbenzoats verringert die Drehung, eine 2-Methoxyphenylgruppe steigert sie.

Versuche. Die Ester wurden aus Menthol, Pyridin u. dem Säurechlorid in Bzl. hergestellt. Neu: 2-Methoxy-1-naphthoesäurementhylester, $C_{22}H_{28}O_3$, aus Lg. F. 122 bis 123°. 4-Methoxy-1-naphthoesäurementhylester, $C_{22}H_{28}O_3$, aus Lg. F. 114—115°. Aus 1,8-Naphtholacton mit Dimethylsulfat 8-Methoxy-1-naphthoesäurementhylester, $C_{13}H_{12}O_3$, aus PAc. F. 51—52°, freie Säure, $C_{13}H_{10}O_3$, aus Bzl. F. 162—163° (korr.). Durch Veresterung mit HCl als Katalysator der Menthylester, $C_{22}H_{28}O_3$, aus PAc. F. 96 bis 96,5°. 5-Methoxy-1-naphthoesäurementhylester, $C_{22}H_{28}O_3$, aus Methylalkohol F. 90,3°. Diphenyl-2-carbonsäurementhylester, $C_{23}H_{28}O_2$, Kp._{0,4} 175°. 2'-Methoxydiphenyl-2-carbonsäurementhylester, $C_{23}H_{30}O_3$, Kp._{0,3} 171—173°. (Journ. chem. Soc., London 1928. 1493—1504. Edinburg, Univ.)

TAUBE.

W. Schlenk und Ernst Bergmann, Forschungen auf dem Gebiete der alkaliorganischen Verbindungen. II. Neuartige Erkenntnisse auf dem Gebiete der Stereochemie des Kohlenstoffs. (I. vgl. C. 1928. II. 654.) Verss. über Alkaliaddition an konjugierte Doppelbindungen in offenen Ketten. In 1,4-Di- u. 1,1,4,4-Tetraphenylbutadien erfolgt Na-Addition in 1,4-Stellung u. bei der Hydrolyse wird der entsprechende KW-stoff erhalten. Das so erhaltene 1,4-Diphenylbuten-2 erwies sich als nicht ident. mit dem bisher bekannten festen 1,4-Diphenylbuten-2, es steht zu diesem in cis-trans-Isomerie. Das erhaltene 1,1,4,4-Tetraphenylbuten-2 ist jedoch ident. mit dem durch Red. des Tetraphenylbutadiens mittels Na-Amalgam u. A. gewonnenen. Das Stereoisomere hierzu entstand durch Einw. von Na auf Bis-[diphenylvinyl]-quecksilber u. nachfolgende Hydrolyse. Es zeigt sich also, daß Alkalimetalladdition an einen ungesätt. KW-stoff u. darauffolgende Hydrolyse zu einem anderen Dihydrokörper führen kann als die direkte Red. des ungesätt. KW-stoffs nach den üblichen Methoden.

Versuche. trans-trans-Diphenylbutadien (mitbearbeitet von Johannes Appenrodt) gibt mit Na einen dunkelbraun violetten Schlamm, daraus mit A. 1,4-Diphenylbuten-2, $C_{16}H_{16}$, Kp.₁₃ 176°, mit CO_2 1,4-Diphenylbuten-2-dicarbonsäure-1,4, $C_{13}H_{16}O_4$, Nadeln aus Eg., F. 220°. Mit Hg oder trockner Luft wurde das Ausgangsmaterial zurückerhalten. — Die äth. Lsg. von 1,1,4,4-Tetraphenylbutadien wurde mit Na dunkel blauviolett. 1,1,4,4-Tetraphenylbuten-2, $C_{28}H_{24}$, Blättchen aus Bzn., F. 140,5°, mit Na u. sd. Amylalkohol Tetraphenylbutan. 1,1,4,4-Tetraphenylbuten-2-dicarbonsäure-1,4, $C_{30}H_{24}O_4$, Tafelchen, F. 262°, Dimethylester, F. 148—148,5°. Das Additionsprod. gibt mit CH_3J u. Hg Tetraphenylbutadien zurück. 1,1,4,4-Tetraphenylbutadien liefert in A. mit Na-Amalgam 1,1,4,4-Tetraphenylbuten-2, F. 141°. — Bis-[β,β -diphenylvinyl]-quecksilber (bearbeitet von Eugen Müller) aus Diphenylvinylbromid über die Grignardverb. durch Extraktion mit $HgBr_2$, $C_{28}H_{22}Hg$, F. 140,5°, liefert mit Na ein braunviolett. Prod., daraus mit CO_2 1,1,4,4-Tetraphenylbuten-2-dicarbonsäure-1,4, F. 261°, mit A. 1,1,4,4-Tetraphenylbuten-2, F. 123—124°, Tafeln aus Bzn.

Über sterische Verschiedenheiten bei der Addition von Natrium u. Lithium. Erfahrungen bei Alkaliaddition an cis-trans-Isomere. Über die Konst. der Alkaliadditionsprod. Wenn ein ungesätt. KW-stoff zu räumlich verschiedener Absättigung seiner Doppelbindungen (oder seines Systems von Doppelbindungen) die Möglichkeit besitzt, so erfolgt in den bisher untersuchten Fällen auch die Addition von Na u. Li unterschiedlich, d. h. so, daß falls 2 Na-Atome die cis-cis-Stellung aufsuchen, unter sonst gleichen Bedingungen Addition von Li in cis-trans-Stellung geschieht — oder umgekehrt. So entsteht z. B. aus dem Na-Additionsprod. von Stilben mit CO_2 meso-Diphenylbernsteinsäure, aus dem entsprechenden Li-Additionsprod. die rac. Diphenylbernsteinsäure. Die aus der Na-Additionsverb. des symm. Diphenyldimethyläthylens entstehende Dicarbonsäure ist nicht ident. mit der aus der Li-Verb. entstehenden. Beim symm. Diphenyldibiphenyläthylens sind die beiden alkaliorgan. Verb. verschieden gefärbt. Daß bei der Hydrolyse der ster. verschiedenen Na- u. Li-Additionsverb. nicht jeweils 2 räumisomere Äthane entstehen, wird durch die Annahme erklärt, daß im Gegensatz zur Rk. mit CO_2 die Umsetzung mit W. über eine Phase führt, in welcher der Molekülrest als freies Radikal besteht u. in diesem Zustand Bindungsverschiebungen leicht vornehmen kann. Weiter wurde festgestellt, daß Alkalimetall cis-trans-isomere KW-stoffe überraschend stark zur Umlagerung in die stabilere der beiden Formen veranlaßt, u. daß diese Umlagerung schneller verläuft als die Alkaliaddition. Metall. K

wird ster. ebenso addiert wie Na. Die Herausnahme des Alkalimetalls — gleichgültig ob Na oder Li — aus den Additionsprodd. durch Hg führt stets nur zu der stabilen Konfiguration des ungesätt. KW-stoffs.

Versuche. Leitfähigkeitsmessungen an den Na-Verbb. von *Dibiphenyläthen* u. *1,5-Diphenyl-3-benzhydrylidenpentadien-1,4* zeigen, daß die intensiver farbige Lsg. des 2. Prod. ein etwa 20-mal so großes Leitvermögen wie die weniger intensiv gefärbte Lsg. des 1. Prod. besitzt. — Reines *Stilben* wird durch Li-Addition an Isostilben u. Herausnahme des Metalls durch Hg dargestellt. Die schon früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. 47 [1914]. 473) aus Stilbendinatium u. CO₂ erhaltene *meso-Diphenylbernsteinsäure* C₁₆H₁₄O₄ wurde jetzt in größeren Mengen erhalten, F. 229—230° (Zers.); *Dimethylester*, C₁₈H₁₈O₄, Nadeln aus Propylalkohol, F. 219°. Mit Hg wurde aus dem Additionsprod. Stilben zurückgehalten. Das rotbraune Prod. der Einw. von Li auf Stilben liefert mit A. *Dibenzyl*, mit Hg Stilben, mit CO₂ *rac. Diphenylbernsteinsäure* vom F. 241°, *Dimethylester*, Prismen die bei 169° trüb werden, bei 191° klar schmelzen. Mit K wurde wie mit Na *meso-Diphenylbernsteinsäure* erhalten. — *Isostilben*, durch katalyt. Hydrierung von Tolan mit Pd-BaSO₄ in A. dargest., gibt mit Li in Ä. sofort eine tiefrotbraune Lsg., daraus mit A. außerordentlich reines Stilben, F. 125°, mit CO₂ *rac. Diphenylbernsteinsäure*. Auch mit Na werden aus Isostilben infolge der raschen Umlagerung dieselben Prodd. erhalten wie aus Stilben. — *symm. Diphenyldimethyläthylen*, F. 105°, liefert beim Kochen in Eg. mit Pd-BaSO₄ im H₂-Strom β,γ -*Diphenylbutan*, F. 123—125°, dasselbe Prod. entstand bei der Hydrolyse des Na-Additionsprod., mit CO₂ *symm. Diphenyldimethylbernsteinsäure*, F. > 296°; mit A. aus dem Li-Additionsprod. derselbe KW-stoff, mit CO₂ die *isomere symm. Diphenyldimethylbernsteinsäure*, rhomb. Prismen aus Eg., F. 296°, Zers., mit Hg das Ausgangsprod. zurück. — Die beiden *cis-trans*-isomeren *symm. Diphenyldibiphenyläthylene*, C₃₈H₂₈, wurden durch Behandlung des Chlorids des Phenylbiphenylketons mit Kupferbronze dargestellt, das höher schmelzende Äthylen ist unl. in absol. Ä., Nadeln aus Dioxan + Eg., F. 255°, das niedriger schmelzende Äthylen schmilzt bei 218°. Beide liefern mit Na u. Li bei der nachfolgenden Umsetzung mit A. *symm. Diphenyldibiphenyläthan*, C₃₈H₃₀, aus Xylol Blättchen, F. 247°, u. die *stereoisomere Verb.*, Würfel oder Prismen aus Eg., F. 205—206°. — *p,p'-Dimethoxyisostilben*, C₁₆H₁₆O₂ durch katalyt. Hydrierung von *p,p'*-Dimethoxytolan (neben *Dimethoxydibenzyl*, C₁₆H₁₈O₂, F. 123°) aus PAc. Oktaeder vom F. 37°, geht beim Erhitzen in *Dimethoxystilben*, F. 212—213° über. Letzteres wird durch aufeinanderfolgende Einw. von Li u. Hg auf die äth. Lsg. von *p,p'*-Dimethoxyisostilben dargestellt.

Ringneigung in arom. Ringsystemen. Bei der Addition von Na an *1,1,3-Triphenylinden* (I) u. darauffolgender Hydrolyse des Rk.-Prod. (II) wurde *1,1,3-Triphenyldihydroinden* (III) gewonnen. Diese Verb. war nicht ident. mit dem aus dem gleichen Ausgangsprod. durch Red. mit P u. HJ oder durch katalyt. Hydrierung entstehenden *1,1,3-Triphenyldihydroinden*. Aus der Existenz der beiden Stereoisomeren, die nach der klass. Theorie, nach welcher die beiden Ringe des Indens in einer Ebene liegen, nicht erklärt werden kann, wird von den Vf. gefolgert, daß die zwei Ringflächen gegeneinander geneigt sein müssen. Die Stereoisomerie kommt dann so zustande, daß in einem Fall die am C³-Atom gebundene Phenylgruppe nach der Seite des Sechsrings, im anderen Fall nach der entgegengesetzten Seite gelegen ist. Diese Hypothese wird dadurch bewiesen, daß das *2,3-Diphenylindon* (IV) sich in die opt. akt. Komponenten spalten ließ, während es bei Nichtvorhandensein von Ringneigung gar nicht asymm. gebaut sein dürfte. Die weitere Prüfung kondensierter Ringsysteme auf ihren räumlichen Bau ergab folgende Befunde: a) die Existenz von je drei stereoisomeren *9,10-Dihydroanthracendicarbonsäuren-9,10* u. *9,10-Dihydro-9,10-diphenylanthracendicarbonsäuren-9,10*, b) die Existenz von je zwei stereoisomeren *9-Phenyl-9,10-dihydroanthracenen* u. *9,10-Dihydroanthracencarbonsäuren-9*, c) die Existenz von je zwei stereoisomeren *9,9'-Bianthrylen* u. *9,10-Diphenylanthracenen*. Diese Ergebnisse werden durch die Annahme, daß im System von 3 kondensierten Ringen die beiden äußeren Sechsringe gegen die Ebene des mittleren Sechsrings geneigt ist, erklärt, u. zwar sind nach den gefundenen Isomeriefällen bei substituierten Dihydroanthracenen die beiden äußeren Ringe nach derselben Seite der mittleren Ringebene geneigt, während bei den Isomeriefällen der Derivv. des Anthracens außer dieser Situation auch noch die Orientierung, daß die beiden äußeren Ringe nach verschiedenen Seiten des mittleren Ringes geneigt sind, zur Erklärung nötig ist. So wird z. B. die Existenz von zwei *9,10-Diphenylanthracenen* nur durch das Vorhandensein zweier durch ihre Neigung sich unterscheidender Ringsysteme erklärt. Zu denselben Ergebnissen führten folgende

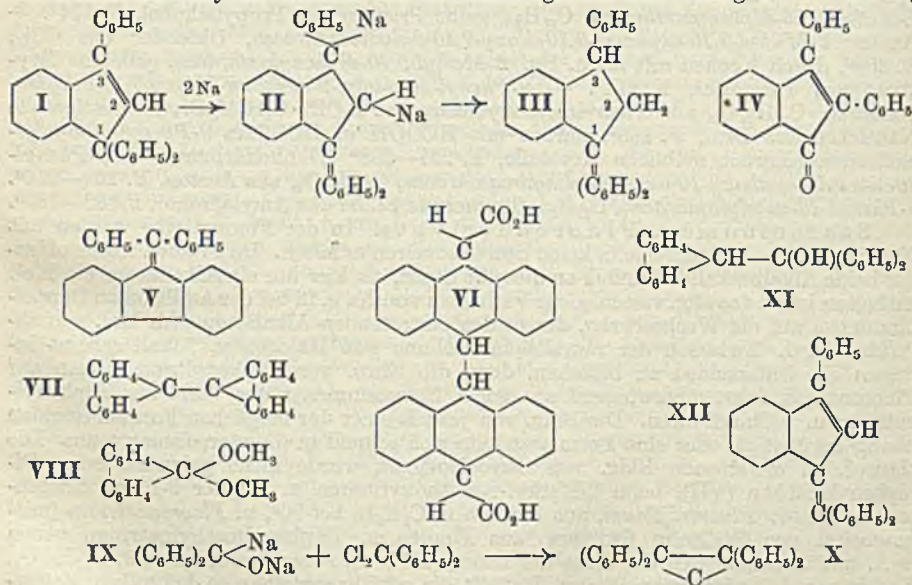
Beobachtungen an Fluorenderivv.: a) Es gibt je zwei stereoisomere *Fluorencarbonsäuren-9*, *9-Benzhydrylfluorene* u. *9-Methoxyfluorencarbonsäuren-9*, b) es gibt zwei stereoisomere *Biphenyldiphenyläthylene* (V); der letzte Befund erklärt sich wieder nur durch die räumlich verschiedene Lage der Sechsringe zum Fünfring. Zur Charakterisierung von Raumisomeren im Fall von Ringsystemen erwies sich die Einw. von Kathodenstrahlen geeignet.

Stereoisomere Anthracenderivate. Die drei stereoisomeren *9,10-Dihydroanthracendicarbonsäuren-9,10* (mitbearbeitet von Otilie Blum u. Karl Ehninger) entstehen aus den alkaliorgan. Additionsprodd. von Anthracen bei der Einw. von CO_2 , u. zwar entsteht das neutrale Na-Salz der sogenannten β -Form durch Einw. von CO_2 auf die Natriumorgan. Verb., u. die β -Säure aus der wss. Lsg. des Na-Salzes durch Ansäuern. Wird jedoch die wss. Lsg. des Na-Salzes vor dem Ansäuern einige Minuten zum Sieden erhitzt, so entsteht die bereits bekannte (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 47 [1914]. 473) α -Säure. Das neutrale Li-Salz der γ -Form entsteht durch Einw. von CO_2 auf das Li-Additionsprod., durch Ansäuern daraus die γ -Säure. α -Säure: Nadeln, F. 286° (Zers.), leuchtet bei Bestrahlung mit Kathodenlicht gelb mit gelbgrünem Nachleuchten, *Dimethylester*, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_4$, Spieße aus Propylalkohol, F. 162,5—163°, leuchtet im Kathodenlicht schneeweiß mit blauem Nachleuchten. β -Säure, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$, schmilzt unscharf bei 283° unter Zers., gibt bei 16 mm bei 113° das Krystallwasser ab, leuchtet bei Bestrahlung mit Kathodenlicht gelb mit blauem Nachleuchten. *Dimethylester*, aus Propylalkohol Nadeln, F. 163,5—165°, leuchtet im Kathodenlicht ziegelrot mit blauem Nachleuchten. — γ -Säure, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$, Krystalle aus Propylalkohol, F. 297° (Zers.), nachdem bei 267° sehr merkliche Vol.-Vergrößerung eintritt. Das Krystallwasser wird innerhalb 24 Stdn. schon bei Zimmertemp. abgegeben. Die γ -Säure lagert sich viel schwerer als die β -Säure in die α -Form um. Der Dimethylester der γ -Säure ist mit dem der β -Säure ident., die Lumineszenzerscheinungen sind bei beiden Säuren sehr ähnlich. Beim Verestern der α -Säure mit Methylalkohol u. HCl-Gas entsteht ein Gemisch von α - u. β -Ester. Der α -Ester geht beim Erhitzen im Rohr auf 200° teilweise in den β -Ester über. — Die zwei stereoisomeren *9,10-Dihydroanthracencarbonsäuren-9*, $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (bearbeitet von Otilie Blum) wurden erhalten aus dem Na-Additionsprod. von Anthracen (bei unvollkommener Na-Einw.) mit CO_2 : α -Säure, Nadeln, F. 207° u. durch katalyt. Hydrierung von Anthroensäure: β -Säure, wollige Nadelchen, F. 197°, aus beiden Verb. derselbe *Methylester*, der auch bei der katalyt. Red. von Anthroensäuremethylester entsteht, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2$, Nadeln, F. 94—96°. Wenn erheblich höhere Konz. angewandt wurden, entstand statt der α -Säure die β -Form der *9,10-Dihydroanthracendicarbonsäure-9,10* u. *9,9',10,10'-Tetrahydrobianthryl-9,9'-dicarbonsäure-10,10'* (VI), $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_4$, F. > 370°. *Dimethylester*, $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_4$, F. 267°. — Ausgehend vom *9,10-Diphenylantracen* führen dieselben Methoden zu den 3 verschiedenen *9,10-Diphenyl-9,10-dihydroanthracencarbonsäuren-9,10*, die mit Diazomethan denselben Dimethylester ergeben. In diesem Fall läßt sich jedoch die γ -Säure nicht in die α -Form umlagern. Von den zu erwartenden 3 *9,10-Diphenyl-9,10-dihydroanthracenen* wurden nur 2 gefaßt, u. im Falle des *9-Methyl-9,10-dihydroanthracenen* wurde vom *9-Methylantracen* ausgehend stets dieselbe Verb. erhalten. *9,10-Diphenylantracen* vom F. 247°, durch Kochen von *9,10-Diphenyl-9-methoxy-10-oxy-9,10-dihydroanthracen* mit wasserfreier HCOOH , ambragelbe Oktaeder. Mit Na u. sd. Amylalkohol *9,10-Diphenyl-9,10-dihydroanthracen*, $\text{C}_{26}\text{H}_{20}$, vom F. 208°. Bei der Einw. von Na auf *9,10-Diphenylantracen* u. Umsetzung des violetten Prod. mit A. entsteht *9,10-Diphenyl-9,10-dihydroanthracen* in 2 Modifikationen, Nadeln F. 199°, prismat. Tafeln, F. 190°, mit CO_2 die β -Form der *9,10-Diphenyl-9,10-dihydroanthracendicarbonsäure-9,10*, Tafeln, F. 277°, Zers., die Lsg. in Eg. fluorenciert nicht. α -Säure, $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{O}_4$, Würfel, F. 299°, Zers., die Lsg. in Eg. fluorenciert schwach blauviolett, γ -Säure, prismat. Krystalle, F. 282°, Zers., *Dimethylester*, $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{O}_4$, F. 201°. Mit Brom entsteht aus beiden *9,10-Diphenyl-9,10-dihydroanthracenen* dasselbe *Tetrabromderiv.* $\text{C}_{28}\text{H}_{14}\text{Br}_4$, Stäbchen, F. > 300°. — *9,10-Diphenyl-9,10-dimethoxy-9,10-dihydroanthracen*, $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{O}_2$, F. > 300°, mit Na u. CO_2 die oben beschriebene β -Säure vom F. 277°, mit Li u. CO_2 die γ -Säure vom F. 281°. Durch Einw. von Na auf *9-Methylantracen* u. Rk. mit A. das auch bei anderen Redd. erhaltene *9-Methyl-9,10-dihydroanthracen* vom F. 61°. — *9-Phenylanthron-10*, aus Phenylmethoxyanthron mit rotem P u. HJ, F. 144°, mit Zn-Staub in Ggw. von Platinchloridlg. in wss. Ammoniak *9-Phenylantracen*, F. 152°, daraus mit Na u. Amylalkohol die α -Form des *9-Phenyl-9,10-dihydroanthracens* vom F. 87°, $\text{C}_{20}\text{H}_{16}$, mit Na u. nachfolgender Rk. mit A. dasselbe Prod., während aus

aus Anthron dargestelltem 9-Phenylantracen mit Na u. sd. Amylalkohol die β -Form des 9-Phenyl-9,10-dihydroanthracens vom F. 123° entsteht. Die β -Form wird durch aufeinanderfolgende Einw. von Na u. A. in die α -Form übergeführt, von Na u. Hg in 9-Phenylantracen vom F. 151°. — 9,9'-Bianthryl vom F. > 360°, dargestellt nach BARNETT u. MATTHEWS (C. 1923. I. 1225), gibt mit Na u. sd. Amylalkohol Tetrahydrodianthryl, Stäbchen aus Xylol, F. 255°, dasselbe Prod. durch Einw. von Na u. Umsetzung des alkaliorgan. Prod. mit A. Aus dem alkaliorgan. Prod. mit CO₂ das Na-Salz der Bianthryltricarbonsäure, C₃₂H₁₈O₈Na₄. Das stereoisomere Bianthryl-9,9' vom F. 304°, C₂₈H₁₈, entsteht aus Diphenylmethylnatrium u. 9-Bromanthracen, hellgelbe Nadeln aus Xylol, mit Na u. Amylalkohol derselbe Tetrahydrokörper vom F. 255°. — 9,10-Diphenyl-9-oxy-9,10-dihydroanthracen, aus Phenylanthron u. C₆H₅MgBr in Ä., C₂₈H₂₀O, Stäbchen, F. 202—203°, durch Kochen mit K u. CH₃J in Xylol den Methyläther, C₂₇H₂₂O, Krystalle aus Essigester, F. 226°. Wird dagegen erst mit K gekocht u. dann erst mit CH₃J, so entstehen die beiden stereoisomeren 9,10-Diphenylantracene vom F. 247° u. 213—214°, letzteres am besten mit tert. Butylchlorid statt CH₃J. Es fluoresciert in Lsg. u. als Pulver sehr intensiv, addiert Na, aus dem Additionsprod. entsteht mit A. niedrig schmelzendes 9,10-Diphenyl-9,10-dihydroanthracen, mit Hg das Ausgangsprod., mit CO₂ die β -Form der 9,10-Diphenyl-9,10-dihydroanthracendicarbonsäure-9,10, aus der Li-organ. Verb. die γ -Säure. Das Diphenylantracen vom F. 247° wird durch aufeinanderfolgende Einw. von Na u. Hg ebenfalls zurückgehalten u. zwar in farblosen Oktaedern, die an der Luft schnell gelb werden. Das farblose Präparat des hochschmelzenden KW-stoffs u. der neue KW-stoff vom F. 214° geben in sd. Benzoessäureester eine gelbe Lsg., deren Farbe beim Erkalten verschwindet, beim Wiedererhitzen wiederkehrt, was auf Radikaldissoziation zurückgeführt wird. — Analog entsteht durch Einw. von Grignardlsg. aus o-Bromtoluol u. Mg auf Phenylanthron 9-Phenyl-10-o-tolyl-10-oxy-9,10-dihydroanthracen, C₂₇H₂₂O, Nadeln, F. 201°, daraus durch Behandeln mit K u. tert. Butylchlorid stereoisomer. 9-Phenyl-10-o-tolylantracene, C₂₇H₂₀, Tafeln, F. 172—173°. — Analog 9-Phenyl-9-methyl-10-oxy-9,10-dihydroanthracen, C₂₁H₁₆O, schwach rötliche Prismen, F. 162° (Zers.), in sd. Xylol mit K u. tert. Butylchlorid das bereits bekannte 9-Methyl-10-phenylantracen, F. 116°. — 1-Methyl-9,10-diphenyl-9,10-dioxy-9,10-dihydroanthracen, C₂₇H₂₂O₂, aus 1-Methylantrachinon u. C₆H₅MgBr, F. 236°, liefert beim Kochen mit Na-Formiat u. wasserfreier HCOOH 1-Methyl-9,10-diphenylantracene, C₂₇H₂₀, gelbe Prismen aus Propylalkohol, F. 194°. — Analog 2-Methyl-9,10-diphenyl-9,10-dioxy-9,10-dihydroanthracen, Oktaeder aus CCl₄, F. 238°, durch Kochen mit Zn u. Eg. 2-Methyl-9,10-diphenylantracene, gelbliche Krystalle aus Essigester, F. 214°. — 9-Phenyl-10-o-tolyl-9-methoxy-10-oxy-9,10-dihydroanthracen, C₂₈H₂₄O₂, aus Phenylmethoxyanthron u. o-CH₃-C₆H₄MgBr, fluorescierende Nadelchen aus Bzn., F. 168°, daraus mit HCOOH u. HCOONa 9-Phenyl-10-o-tolylantracene, schwach gelbliche Krystalle, F. 257—258° (Dunkelfärbung). — 9-Phenyl-10-m-tolyl-9-methoxy-10-oxy-9,10-dihydroanthracen, C₂₈H₂₄O₂, aus Aceton, F. 209—210°. 9-Phenyl-10-m-tolylantracene, C₂₇H₂₀, flimmernde Stäbe aus Amylalkohol, F. 182—183°.

Stereoisomere Fluorenderivate. In der Fluorenenreihe werden mit Na einerseits u. Li andererseits keine Stereoisomeren erhalten. Im Fluoren treten offenbar beide Alkalimetalle räumlich an dieselbe Stelle, da hier nur ein Alkaliatom im Mol. enthalten ist, u. das ster. verschiedene Verhalten von Na u. Li bei der Addition an Doppelbindungen auf die Wechselwrk. der beiden eintretenden Alkaliatome im Mol. zurückgeführt wird. Zwischen der räumlichen Stellung von Halogen u. Alkali scheint indessen ein Unterschied zu bestehen, denn die Einw. von Diphenylbrommethan auf Fluorenalkali führt überwiegend zu einem Stereoisomeren der Verb. aus Diphenylnatrium u. 9-Chlorfluoren. Die Bldg. von jeweils einer der möglichen Formen erschien häufig begünstigt, oder eine Form wandelte sich schnell in die stereoisomere um. Die theoret. zu erwartende Bldg. von Stereoisomeren wurde nicht gefunden beim Diphenylenäthan (VII), beim 9-Methyl-9-methoxyfluoren u. bei der 9-Phenylfluorencarbonsäure-9. Fluorenlithium, aus Fluoren u. C₂H₅Li bei 70°, u. Fluorennatrium (mitbearbeitet von Wilhelm Stoffers) aus Fluoren u. Triphenylmethylnatrium, geben in Ä. mit trockenem CO₂ die Salze der neuen (β -Form) Fluorencarbonsäure-9, C₁₄H₁₀O₂, Nadeln aus Bzl. oder Propylalkohol, F. 232°, die mit Diazomethan zu demselben Methyl-ester, C₁₅H₁₂O₂, F. 63°, führt wie die bekannte (α -Form) Fluorencarbonsäure-9, F. 222°, Zers. Als Nebenprod. der Veresterung entsteht der Dimethylester der Dibiphenylenbernsteinsäure, C₃₀H₂₂O₄, Ellipsoide, F. 234°, abnorm schwer verseifbar, zeigt in sd. Naphthalin rotviolette Farbe, die beim Erkalten verschwindet, beim Wiedererhitzen

wiederkehrt. Dibiphenylenbernsteinsäure gibt beim Stehen in H_2SO_4 -haltigem Methylalkohol den Mylester der Fluorencarbonsäure-9. — *9-Benzhydrylfluoren vom F. 217°* entsteht durch Einw. von Diphenylbrommethan auf Fluorenlithium oder Fluorennatrium, im Kathodenlicht hellblaue Fluoreszenz mit anfänglich grüner, dann dunkelblauer Phosphoreszenz; *9-Benzhydrylfluoren vom F. 187°*, $C_{26}H_{20}$, durch Einw. von 9-Chlorfluoren auf Dimethylmethylnatrium, Nadeln aus Bzl., im Kathodenlicht tiefblaue Fluoreszenz u. Phosphoreszenz, gibt mit K in Ä. eine gelbrote Lsg., aus der mit CO_2 die K-Salze der Diphenyllessigsäure u. der α -Form der Fluorencarbonsäure-9 entstehen. — *Fluorendimethylacetal (VIII)*, $C_{15}H_{14}O_2$, aus 9,9-Dichlorfluoren u. Na-Methylat in CH_3OH , Tafeln aus Bzn., F. 87—88°, gibt mit Na blutrotes *Methoxyfluorennatrium*, daraus mit CO_2 *9-Methoxyfluorencarbonsäure-9*, $C_{15}H_{12}O_3$, F. 172—173°, Stäbchen aus 50%_{ig}. Essigsäure, *Methylester*, Würfel, F. 124°, gibt bei der Verseifung die bereits von KLINGER (LIEBIGS Ann. 390 [1912]. 372) dargestellte stereoisomere *9-Methoxyfluorencarbonsäure-9*, Nadeln aus 50%_{ig}. Essigsäure, F. 192°, Zers. Die Einw. von Li auf Fluorenonacetal verläuft ebenso, nur träger. Methoxyfluorennatrium u. Jodmethyl geben *9-Methyl-9-methoxyfluoren*, Prismen, F. 92—93°. — 9-Phenyl-9-methoxyfluoren bildet mit Na in Ä. goldgelbe Tafeln, mit Li ein braungelbes Pulver, beide Verbb. geben mit CO_2 *9-Phenylfluorencarbonsäure-9*, $C_{26}H_{14}O_2$, Nadeln, F. 193 (Zers.). Bei Verwendung des *Phenylfluorenonbenzyläthers*, $C_{26}H_{20}O$, aus 9-Phenylfluorenol u. Benzylalkohol mit HCl-Gas, Nadeln aus Lg., F. 141,5°, statt des Methyläthers verlor die Rk. mit Alkalimetall ster. im selben Sinne, da dieselbe Säure erhalten wurde. — Während Benzophenonnatrium (IX) u. Benzophenonchlorid sich glatt unter Bldg. von α -Benzpinakolin (X), $C_{26}H_{20}O$, Nadeln, F. 207° umsetzen, führt die Rk. von Benzophenonchlorid u. Fluorennatrium zu *9,9-Diphenylphenanthron-10*, $C_{26}H_{18}O$, aus Propylalkohol, schmilzt bei 193—194° zu einer gelben Fl., u. analog die von Fluorenonchlorid u. Fluorennatrium zu *9,9-Diphenylenphenanthron*, $C_{26}H_{16}O$, Prismen aus Essigester, F. 257°. Bei der Einw. von 9,9-Dichlorfluoren auf Benzophenonnatrium entstand das erwartete *Biphenylendiphenyläthylenoxyd*, $C_{26}H_{18}O$, Würfel aus Essigester, F. 228°, nur in sehr geringer Menge, daneben entstanden 2 stereoisomere *Biphenylendiphenyläthylene* vom F. 225 u. 213°, beide lieferten mit Na in sd. Amylalkohol dasselbe *9-Benzhydrylfluoren* vom F. 214°. Bei der Na-Addition der beiden stereoisomeren Äthylene entstand bei der nachfolgenden Entfernung des Na mit Hg



aus der niedriger schmelzenden Verb. die höher schmelzende. Die beiden Äthylene entstehen ferner beim Kochen von Biphenylendiphenyläthylenoxyd mit Acetylchlorid u. aus Fluorenlithium u. Benzophenon, bei dieser Rk. entstand das neue niedrig schmelzende Äthylen als Hauptprod. u. das zu erwartende *Fluorenyl-9-diphenylcarbinol*

(XI), $C_{26}H_{20}O$, Nadeln, F. 217° nur in geringer Menge. Wird aus diesem mit Acetylchlorid W. abgespalten, so entsteht ausschließlich das Stereoisomere vom F. 225°, ebenso wie bei der Wasserabspaltung von 9-Benzhydrylfluorenol-9. — Bei der Einw. von Isopropylmagnesiumchlorid auf Fluoren (bearbeitet von Wilhelm Stoffers) wurde nicht, wie von COURTOT (Ann. Chim. [9] 4 [1915]. 161) bei der Rk. von Fluorenylmagnesiumbromid mit Aceton Fluorenyl-9-dimethylcarbinol, sondern 9-Isopropylfluorenol-9 (im Original S. 214 wohl infolge Druckfehlers die isomere Verbindung gesetzt. D. Ref.), $C_{16}H_{16}O$, aus Lg., F. 124°, erhalten, das in Ä. mit HCl-Gas, Kochen des Rk.-Prod. mit Pyridin Biphenyldimethyläthylen, $C_{16}H_{14}$, Nadeln aus Lg., F. 113°, gibt, dieser KW-stoff ist wahrscheinlich stereoisoimer zu dem von COURTOT beschriebenen.

Stereoisomere Indenderivate. Diphenylindon (IV) lagert mit PCl_5 bei 160—165° nur Cl an die Doppelbindung, $C_{21}H_{14}OCl_2$, gelbbraune Stäbchen, F. 135—136°, mit Anilin Diphenylindonanil, $C_{27}H_{19}N$, brauner, stark reizenselekt. Körper, der ab 160° sintert u. bei 201° zu blutroten Tropfen schmilzt. — Benzophenon-d-bornylimid, aus den Komponenten, Tafeln, F. 170°, $[\alpha] = 7,57^\circ$. — Diphenylindon gibt mit Pd-BaSO₄ in sd. Propylalkohol im H₂-Strom 2,3-Diphenyl-1-oxydihydroinden, $C_{21}H_{16}O$, F. 146°, sehr leicht oxydierbar, u. 2,3-Diphenyl-1-ketodihydroinden, $C_{21}H_{16}O$, Stäbe aus A., die bei 100° schwach gelblich schmelzen. Diphenylindonphenylhyarazon, gelbbraune Krystalle aus Bzn., F. 179—180°. — Diphenylindonbornylimid, $C_{21}H_{19}N$, aus 2,3-Diphenylindon, d-Bornylamin u. wss. HBr bei 120—160°, Täfelchen, F. 123°, färben H₂SO₄ blaurot, $[\alpha] = 124^\circ$, Spaltung mit verd. HCl, der braunrote Körper wurde ins Phenylhydrazon übergeführt, $[\alpha] = -18,5^\circ$. — 1,3,3-Triphenylinden (I) gibt mit Pd-BaSO₄ in sd. Propylalkohol im H₂-Strom ebenso wie bei der Red. mit P u. HJ 1,3,3-Triphenyldihydroinden (III) vom F. 111—112°, während durch Addition von Na u. Hydrolyse des Prod. mit A. das 1,3,3-Triphenyldihydroinden vom F. 133°, $C_{27}H_{22}$, entsteht, dessen Lsg. in Campher gelb-blaugrün-dichroit. wie die auf 200° überhitzte Schmelze war. Ebenso verlief die Einw. von Li (nach Verss. von Otilie Blum). — 1-Benzhydryliden-3-phenylinden (XII) (mitbearbeitet von Wilhelm Stoffers) gibt mit Na u. sd. Amylalkohol 1-Benzhydryl-3-phenyldihydroinden, $C_{23}H_{24}$, Blättchen vom F. 137°, mit metall. Na bei darauffolgender Zers. mit A. 1-Benzhydryl-3-phenylinden u. 1-Phenyl-3-benzhydrylinden, $C_{23}H_{22}$, gelbe rhomb. Tafeln vom F. 171° u. farblose Nadeln, F. 131°. Ein drittes Isomeres entsteht durch Red. mit Na-Amalgam u. A., es wird beim Erhitzen von 170° ab tiefrot u. liefert 1-Benzhydryliden-3-phenylinden zurück. Dieses dritte Isomere ist wahrscheinlich auch durch cis-trans-Isomerie infolge Ringneigung zu erklären. — Die Inden-1-carbonsäure wurde aus dem Rk.-Prod. von Inden u. C_2H_5Li in Ä. mittels CO₂ dargestellt, F. 180—181°, sie durch Erwärmen der alkal. Lsg. in ein Stereoisomeres umzulagern, gelang nicht. [NB. In dem Ref. der I. Mitt. (C. 1928. II. 654) sind auf S. 655, Zeile 25 v. o. hinter „äthylen“: . . brenzschleimsaures Na u. Furylalkohol, mit Trioxymethylen (Paraformaldehyd) Tetraphenyläthylen . . u. auf S. 657, Zeile 15 v. u. hinter „fluoren“: (bearbeitet von Wilhelm Schmidt-Nickels) einzufügen. D. Redaktion.] (LIEBIGS Ann. 463. 98—227. Berlin, Univ.)

E. JOSEPHY.

J. E. Zanetti und C. O. Beckmann, α -Furfurylamine. (Vgl. C. 1927. I. 3075.) Die Synthese von Mono-, Di- u. Tri- α -furfurylamin gelang durch Zufügen einer Lsg. von α -Furfurylbromid in Ä. zu absol. A., der mit trockenem NH₃ gesätt. war. Nach einigen Tagen war ein Gemisch der 3 Amine entstanden, das fraktioniert wurde. Die Ausbeuten waren gering, da erhebliche Mengen Teer erhalten wurden. Die Amine sind im frisch dest. Zustand farblose, ölige Fl. mit ammoniakal. Geruch, die aber rasch gelb werden. Sie krystallisieren selbst nicht in fl. Luft, sondern geben glasige Massen. Sie geben Salze u. Additionsverb. mit Au- u. Pt-Chloriden. — α -Furfurylamin, Kp.₇₆₀ 140—146°. — Difurfurylamin, Kp.₁ 102—103°. Hydrochlorid, weiße Krystalle, F. 186 bis 187°. Chloroplatinat, rote Krystalle. Chloraurat, gelbe Krystalle. — Trifurfurylamin, Kp.₁ 136—138°. Hydrochlorid, weiße Krystalle, F. 156—157°. Chloroplatinat, orange Krystalle. Chloraurat, gelbe Krystalle. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 2031—33. New York, Univ.)

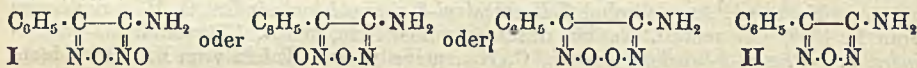
KINDSCHER.

W. R. Kirner, α -Furfurylchlorid (Furyl-2-methylchlorid) und seine Derivate. I. Die Darstellung und Eigenschaften des α -Furfurylchlorids und einiger α -Furfuryläther. Für die Darst. von α -Furfurylchlorid aus α -Furfurylalkohol eignet sich das Verf. von DARZENS vorzüglich, bei dem der Alkohol in einer Lsg. eines tert. Amins, wie Pyridin, mit Thionylchlorid behandelt wird. Da hierbei das Auftreten ungebundener HCl ver-

mieden wird, gegen das der Furanring empfindlich ist, konnten 63% Ausbeute erhalten werden. α -Furfurylchlorid, Kp.₂₇ 49,6—50°; $d_{20}^{20} = 1,1804$, $d_{20}^{24} = 1,1783$; $n_D^{20} = 1,4941$. Besitzt charakterist. Geruch u. wirkt schwach tränenreizend. Farblose Fl., die beim Stehen gelb, grün u. endlich schwarz wird, wobei sie einen schwarzen, harzigen Nd. absetzt. Durch Behandeln einer gegebenen Menge des dest. Chlorids in 75 ccm Ä. mit 100% Überschuß an trockenem, gepulvertem KOH u. 200% Überschuß des entsprechenden Alkohols wurden Äther erhalten. Das Chloratom besitzt eine Rk.-Fähigkeit, die mit der des Cl im Benzylchlorid vergleichbar ist. — *Methyl- α -furfuryläther*. Kp.₇₆₂ 134—135°; $d_{20}^{24} = 1,0163$; $n_D^{20} = 1,4570$. Ausbeute 66%. — *Äthyl- α -furfuryläther*. Kp.₇₇₀ 149,5—150,5°; $d_{20}^{24} = 0,9844$; $n_D^{20} = 1,4523$. Ausbeute 81%. — *n-Propyl- α -furfuryläther*. Kp.₇₆₇ 168—170°; $d_{20}^{24} = 0,9656$; $n_D^{20} = 1,4523$. Ausbeute 79%. — *n-Butyl- α -furfuryläther*. Kp.₇₇₇ 189—191°; $d_{20}^{24} = 0,9516$; $n_D^{20} = 1,4522$. Ausbeute 78%. — *Allyl- α -furfuryläther*. Kp.₇₇₂ 173,5—174,5°; $d_{20}^{24} = 1,0025$; $n_D^{20} = 1,4718$. Ausbeute 88%. — *Benzyl- α -furfuryläther*. Kp.₁ 108—109°; $d_{20}^{24} = 1,0865$; $n_D^{20} = 1,5372$. Ausbeute 83%. — *α -Furfuryl- α -furfuryläther*. Kp.₁ 88—89°; $d_{20}^{24} = 1,1405$; $n_D^{20} = 1,5088$. Ausbeute 84%. — *Cinnamyl- α -furfuryläther*. Kp.₁ 141—142°; $d_{20}^{24} = 1,0802$; $n_D^{20} = 1,5661$. Ausbeute 85%. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 1955—61. Houston, Texas, Rice Inst.)

KINDSCHER.

A. Vianello, *Untersuchungen über Diozime*. 49. Mitt. (48. Mitt. vgl. C. 1928. I. 3071.) α -Phenylaminoglyoxim, $C_6H_5 \cdot C(:NOH) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot NH_2$, läßt sich analog dem α -Benzoylaminoglyoxim (vgl. PONZIO u. CERRINA, C. 1928. I. 1875) durch Bromwasser zum Peroxyd I dehydrieren, während die β -Form ebenso wie die des Benzoylaminoglyoxims u. die nur in β -Form existierenden Verb. HC(:NOH)·C(:NOH)·NH₂, H₂N·C(:NOH)·C(:NOH)·NH₂ u. CH₃·C(:NOH)·C(:NOH)·NH₂ bei dieser Behandlung völlig zerstört werden. Verb. I, deren Konst. nicht sicher bestimmbar ist, läßt sich mit Zn u. Eg. nicht hydrieren, durch Sn u. HCl wird sie langsam zu Phenylaminofurazan (II) reduziert. Verb. I könnte mit dem von WIELAND (LIEBIGS Ann. 328 [1903]. 252) beschriebenen Prod. der Red. von $C_6H_5 \cdot C(:NOH) \cdot C(:NOH) \cdot NO_2$ ident. sein.



Versuche. Verb. $C_9H_7O_2N_3$ (I). Aus α -Phenylaminoglyoxim, $C_6H_5 \cdot C(:NOH) \cdot C(:NOH) \cdot NH_2$, in 10%ig. H₂SO₄ mit der berechneten Menge Bromwasser bei 0°. Weiße Nadeln aus Bzl. F. 142°. In der Kälte l. in organ. Lösungsm., außer Bzl. u. Lg.; wl. in sd. W. Gibt mit Sn u. konz. HCl auf dem W.-Bad Phenylaminofurazan (II) (F. 98°). — β -Phenylaminoglyoxim (vgl. PONZIO u. AVOGADRO, C. 1923. III. 1489) wird in fast theoret. Ausbeute erhalten durch Behandlung von Phenylchlorglyoxim, $C_6H_5 \cdot C(:NOH) \cdot CCl(:NOH)$ (F. 199°), in Ä. mit wss. NH₃. — *p-Tolylaminoglyoxim-peroxyd*, $C_6H_4O_2N_3$. Konst. u. Bldg. analog I. Prismen aus Bzl. F. 178°. — *p-Tolylaminofurazan*, $C_6H_4ON_3$. Analog II. Nadeln aus W. F. 142°. Ll. in organ. Lösungsm., außer Lg.; wl. in h. W. Entsteht auch bei alkal. Verseifung des aus dem Glyoxim mit Acetanhydrid in der Kälte erhaltenen Diacetylderivats des α -*p*-Tolylaminoglyoxims, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$; Prismen aus verd. A. F. 168°; l. in Chf. u. A., fast unl. in Ä. u. Bzl. (Gazz. chim. Ital. 58. 326—28. Turin, Univ.) RADT.

G. Ponzio, *Untersuchungen über Diozime*. 150. Mitt. (49. Mitt. vgl. vorst. Ref.) (Gazz. chim. Ital. 58. 329—44. — C. 1928. II. 356.)

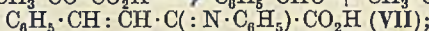
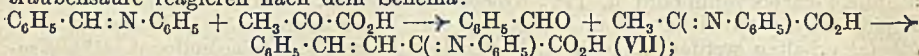
RADT.

C. R. Smith, *Dipiperidyle*. VI. red. α, α -, β, β -, γ, γ -, β, γ - u. α, β -Dipyridyl zu den entsprechenden Dipiperidylen mittels H₂ in Ggw. eines Pt-Oxydkatalysators. Auch unreines α, γ -Dipyridyl wurde reduziert, eine vollkommene Reinigung des Dipiperidyls konnte aber nicht erreicht werden. Alle Dipiperidyle sind starke Basen, die CO₂ aus der Luft absorbieren. Die Pikrate schmelzen gewöhnlich unter Zers. Die Basen können mit 2 Mol.-Äquivalenten starken Säuren pro Mol. Base in Ggw. von Phenolphthalein titriert werden. Sie sind l. in W., wl. in Ä. u. unl. in PAe. — γ, γ -Dipiperidyl, F. 172°. Dinitroverb., F. 149—150°. Phenylisothiocyanatadditionsprod., $C_{10}H_{20}N_2 \cdot 2 C_6H_5NCS$. Nadeln, F. 225 bzw. 229°. — α, α -Dipiperidyl, Kp. 259°. Dinitroverb., F. 159°. Phenylisothiocyanat, Nadeln, F. 178°. — α, β -Dipiperidyl, F. 68—69°, Kp. 269°. Dinitroverb., F. 88°. — β, β -Dipiperidyl, Nadeln, F. 105°, Kp. 282°. Dinitroverb., F. 102°. Phenylisothiocyanat, F. 200°. — β, γ -Dipiperidyl, Nadeln, F. 159°. Kp. 270°. Pikrat, schwärzt sich bei 200°. Dinitroverb., F. 149°. Phenylisothiocyanat, F. 202°. — α, γ -Di-

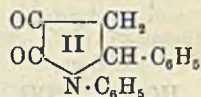
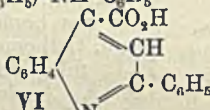
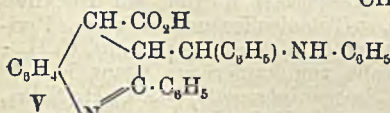
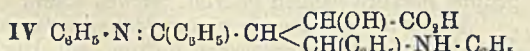
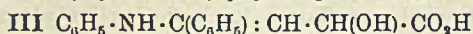
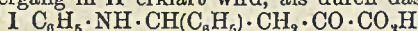
piperidyl, Kp. 282—284°, nicht rein. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 1936—38. Washington.)

KINDSCHER.

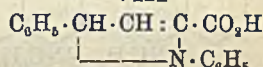
Gino Carrara, *Über die Reaktion von Döbner*. Zur Aufklärung des Mechanismus der Rk. von DÖBNER — Kondensation von Anilin, Brenztraubensäure u. Benzaldehyd zu Phenylchinolincarbonensäure — untersucht Vf. die hierbei in gleicher Menge wie das Hauptprod. entstehenden harzigen Substanzen u. findet hierin beträchtliche Mengen Benzylanilin. Daraufhin wird folgender Verlauf der Rk. angenommen: Benzalanilin vereinigt sich mit Brenztraubensäure zur Säure I, die in k. A. in ihr Lactam 4,5-Dioxy-1,2-diphenyltetrahydropyrrrol (II) übergeht (vgl. BODFORSS, C. 1927. II. 825), in h. A. jedoch in die Säure III, die sich weiterhin mit 1 Mol. Benzalanilin über Verb. IV zu Verb. V kondensiert. Letztere zerfällt spontan in Phenylchinolincarbonensäure (VI) u. Benzylanilin. Beweisend für den angenommenen Verlauf ist, daß sich Verb. II, wohl nach Aufspaltung zu I, mit Benzalanilin zu VI kondensieren läßt. Nach den Anschauungen von SKITA u. WULFF (C. 1927. II. 822) müßte Benzalanilin mit Brenztraubensäure reagieren nach dem Schema:



jedoch reagiert Benzaldehyd mit $\text{CH}_3 \cdot \text{C} : (\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ nach BODFORSS (l. c.) nicht, u. aus Benzalanilin u. Brenztraubensäure läßt sich VII nur schwierig darstellen (vgl. BODFORSS); Zwischenprod. ist hierbei wahrscheinlich Säure I, wodurch auch besser der Übergang in II erklärt wird, als durch das hypothet. Prod. VIII von BODFORSS.



VIII



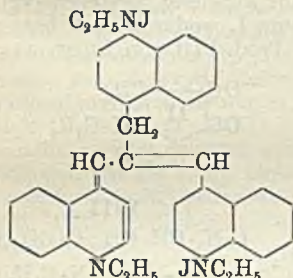
Versuche. 67 g Anilin u. 76 g Benzaldehyd in 1,2 l 95%ig. sd. A. tropfenweise mit 40 g Brenztraubensäure versetzt u. 5 Stdn. gekocht geben nach Abtrennung der kristallinen. Phenylchinolincarbonensäure ca. 100 g braunes, zähes Harz, aus dem sich noch ca. 3 g der Säure durch Kochen mit Sodalg. isolieren lassen. Die Anwesenheit der Säure läßt sich auch durch Bldg. von α -Phenylchinolin bei der Dest. des Harzes im Vakuum nachweisen. 500 g Harz geben nach der Behandlung mit Alkali beim Kochen mit Salzsäure 80—90 g Benzylanilin (F. 38°). Das daraus mit Br in Chlf. gewonnene Brombenzylanilin vom F. 168° spaltet durch Einw. von verd. Alkali sehr leicht HBr ab unter Bldg. einer vom Benzalanilin verschiedenen Verb. vom F. 53°. Das aus Benzylanilin mit NaNO_2 in Essigsäure dargestellte Phenylbenzyl-nitrosamin schm. bei 59°. — 4,5-Dioxy-1,2-diphenyltetrahydropyrrrol (II). Aus äquimolaren Mengen Benzalanilin u. Brenztraubensäure in A. in der Kälte. Weiße Krystalle aus Chlf. + A. F. 160°. — Phenylchinolincarbonensäure (VI). Beim Erwärmen von II mit Benzaldehyd u. Anilin in einem Gemisch von A. u. Essigsäure. F. 209—210°. — Brenztraubensäure läßt sich exakt durch Zusatz einer bekannten Menge KHSO_3 -Lsg. u. Titration des überschüssigen KHSO_3 durch Jod bestimmen. (Gazz. chim. Ital. 58. 309—17. Garesio, Labor. Lepetit Farmaceutici.)

RADT.

Arthur W. Dox und **Edward G. Jones**, *Neue Derivate der Barbitursäure*. Tetrahydrofurylmethylbromid, $\text{C}_5\text{H}_9\text{OBr}$. Aus dem entsprechenden Alkohol u. HBr (mit oder ohne H_2SO_4) oder PBr_3 . Ausbeute 25%. Farbloses Öl, Kp.₇₄₄ 168—170°. Äthyltetrahydrofurylmethylmalonsäureäthylester, $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_5$. Aus dem Bromid u. Äthylmalonester. Ölige Fl., Kp.₁₂ 155—157°. — Äthyltetrahydrofurylmethylbarbitursäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2$. Aus vorst. Ester u. Harnstoff in Ggw. von Na-Äthylat in absol. A. unter Druck. F. 190°, aus verd. A. — *n*-Amylmalonsäureäthylester $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_4$. Aus *n*-Amylbromid u. Malonester. Farbloses Öl mit schwach fruchtartigem Geruch, Kp.₁₄ 134—136°. — *n*-Amylmalonamid $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$. Aus vorst. Ester beim Schütteln mit konz. wss. NH_3 . Nadeln aus verd. A., F. 206°. — *n*-Amylchlormalonamid, $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$. Aus dem Amid in Eg. u. Cl_2 . Krystalle aus verd. A., F. 134—135°. — *n*-Amylbarbitursäure, $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2$. Aus *n*-Amylmalonsäureäthylester u. Harnstoff in Ggw. von Na-Äthylat. Nadeln aus verd. A., F. 215°. — Di-*n*-amylmalonsäureäthylester, $\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{O}_4$. Bldg. bei der Darst. der

n-Amylmalonsäureäthylester. Kp.₁₁ 158—161°. — *Di-n*-amylbarbitursäure, C₂₄H₂₄O₃N₂. Durch Kondensation vorst. Esters mit Harnstoff. F. 118°, aus verd. A. — *n*-Amyl-äthylmalonsäureäthylester, C₁₄H₂₆O₄. Aus Äthylmalonsäureäthylester, *n*-Amylbromid u. Na-Äthoxyd in absol. A. Kp.₁₄ 139—141°. — *n*-Amyl-äthylbarbitursäure, C₁₁H₁₈O₃N₂. Aus vorst. Ester u. Harnstoff (+ NaOC₂H₅). F. 135°, aus verd. A. — Bei der Prüfung der disubstituierten Barbitursäuren in Form der Na-Salze auf hypnot. Wrkg. zeigte sich das *Di-n*-amylderiv. prakt. inert, das Äthyltetrahydrofurylmethylderiv. ergab bei genügend großen Dosen einige Wrkg., während das *n*-Amyl-äthylderiv. recht wirksam zu sein scheint. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 2033—36. Detroit, Michigan.) KINDSCH.

Frances Mary Hamer, *Neocyanin*. Als *Neocyanin* ist von DUNDON, SCHOEN u. BRIGGS (C. 1926. II. 318) ein Nebenprod. der Kryptocyaninherst. bezeichnet worden, welches jenseits von 8000 Å stärker als irgend ein anderer Farbstoff sensibilisiert. Vf. konnte nun drei Farbstoffe vom Neocyanintyp herstellen: die Einw. von Pyridin u. Orthoameisenester auf Lepidinodäthylat liefert 42% 1,1'-Di-äthyl-4,4'-carboxyaniniodid u. 17% *Neocyanin*odäthylat. Durch Kondensation von Lepidinäthyl-p-toluolsulfonat u. Umsetzung mit NaBr konnten 37% *Neocyanin*brom-äthylat erhalten werden u. schließlich aus Lepidinmethyl-p-toluolsulfonat 41% *Neocyanin*brommethylat. Das Verhältnis von Halogen zu Stickstoff ist in allen Fällen 2:3, die Zahl der C-Atome liegt bei 34—37. Vf. schlägt für das *Neocyanin*odäthylat die nebenstehende Formel vor, die aus dem 1,1'-Di-äthyl-4,4'-carboxyaniniodid durch Substitution eines Wasserstoffatoms der Dreikohlenstoffkette durch die Lepidinodäthylat-gruppe hervorgegangen gedacht werden kann.



Versuche. Aus Lepidinodäthylat, trockenem Pyridin u. Orthoameisenester 3 Stdn. am Rückfluß oder aus Lepidin, p-Toluolsulfonsäureäthylester, Pyridin u. Orthoameisenester *Neocyanin*odäthylat, C₃₇H₃₇N₃J₂, mkr. Krystalle von kupferigem Glanz F. 284° (Zers.). Analog *Neocyanin*bromäthylat, C₃₇H₃₇N₃Br₂, grüne Krystalle vom F. 291° (Zers.) u. *Neocyanin*brommethylat, C₃₄H₃₁N₃Br₂, schön ausgebildete, kupferfarbene Krystalle vom F. 288° (Zers.). (Journ. chem. Soc., London 1928. 1472—78. Ilford, Unters. Lab.) TAUBE.

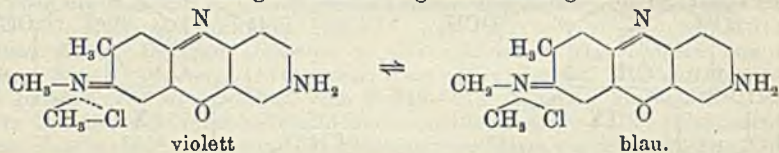
Emil Abderhalden und **Shigeo Suzuki**, *Studien über den Einfluß der an der Bildung von Aminosäureestern beteiligten Alkoholgruppe auf die Geschwindigkeit der Bildung von 2,5-Dioxopiperazinen und die Entstehung von Guanidinverbindungen bei der Einwirkung von Guanidin auf verschiedene Aminosäureester*. Als Vers.-Modell liegt das Glykokoll zugrunde. Am schnellsten wird der Methyl ester in das Anhydrid verwandelt. Schon nach 2-std. Aufbewahren bei 37° ist die Ausbeute an 2,5-Dioxopiperazin fast 100%ig. Am langsamsten vollzieht sich die Anhydridbildg. beim Benzylester. Beim *n*-Propylester geht sie rascher als beim Isopropylester, während beim *n*- u. Isobutylester nur geringe Unterschiede in der Rk.-Geschwindigkeit festzustellen sind. Beim *n*-Amylester vollzieht sich die Ringbildg. wieder bedeutend rascher als beim Isoamylester. — Bzgl. der Bldg. von Guanidinoessigsäureanhydrid aus den Esterhydrochloriden u. Guanidin wurde beim Methyl ester die größte Rk.-Geschwindigkeit festgestellt; darauf folgt der Äthylester. Der Isopropylester reagiert rascher als die *n*-Verb., Isobutylester ganz erheblich schneller als *n*-Butylester.

Versuche. Darst. der Esterhydrochloride erfolgte nach bekannten Methoden durch Einleiten von HCl in die Aufschwemmung des Glykokolls im betreffenden Alkohol. Mit Ausnahme des Isoamylesterhydrochlorids wurden alle kristallisiert erhalten. *Glykokoll-n-propylesterhydrochlorid*, Ausbeute (aus jeweils 10 g Glykokoll) 67,3% d. Th. F. 73—75°. Hygroskop. — *Glykokollisopropylesterhydrochlorid*, Ausbeute 70,6% d. Th. F. 84—86°. Etwas hygroskop. — *Glykokoll-n-butylesterhydrochlorid*, Ausbeute 70,3% d. Th. F. 64—66°. Hygroskop. — *Glykokollisobutylesterhydrochlorid*, Ausbeute 66,7% d. Th. F. 70—72°. Sehr hygroskop. — *Glykokoll-n-amylesterhydrochlorid*, Ausbeute 68,2% d. Th. F. 118—120°. Sehr hygroskop. — *Glykokollbenzylesterhydrochlorid*, Ausbeute 31,7% d. Th. F. 126—128°. Nicht hygroskop. — Die Darst. der freien Ester geschah nach der Methode von E. FISCHER. Reinigung durch fraktionierte Dest. — *Glykokoll-n-propylester*, Ausbeute 72,7% d. Th. Kp.₁₆₋₁₈ 50—53°. — *Glykokollisopropylester*, Ausbeute 64,1% d. Th. Kp.₁₂₋₁₅ 52—55°. — *Glykokoll-n-butylester*, Ausbeute 67,6% d. Th. Kp.₈₋₁₁ 55—58°. — *Glykokollisobutylester*, Ausbeute 71,4% d. Th. Kp.₅₋₁₁ 60

bis 63°. — *Glykokoll-n-amytester*. Ausbeute 71,0%. Kp_{8-11} 73—76°. — *Glykokoll-isoamytester*. Kp_{8-10} 78—80°. — *Glykokollbenzylester*. Ausbeute 69,8%. Kp_{8-11} 93 bis 95°. — Zur Best. der Umwandlungsgeschwindigkeit der freien Ester in Glycinanhydrid wurden dieselben in Röhren eingeschmolzen u. bei 18° bzw. 37° aufbewahrt. Von Zeit zu Zeit wurden die Röhren geöffnet u. das ausgeschiedene Anhydrid wurde durch ein gewogenes Filter filtriert, mit A. gewaschen u. gewogen. Bei der Best. der Bildungsgeschwindigkeit von *Guanidinoessigsäureanhydrid* wurde wie folgt verfahren: 0,002 Mol. Esterhydrochlorid wurden im Kjeldahlkölbehen mit der 3-fachen Menge (0,006 Mol.) einer alkoh. Guanidinlg. versetzt. Das entstehende Ammoniak wurde in $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 geleitet. Zur Kontrolle wurde eine Blindprobe ohne Esterhydrochlorid angesetzt: Die Menge der aus Guanidin entstehenden flüchtigen Prodd. ist minimal. (Ztschr. physiol. Chem. 176. 101—08. Halle, Physiol. Inst. d. Univ.)

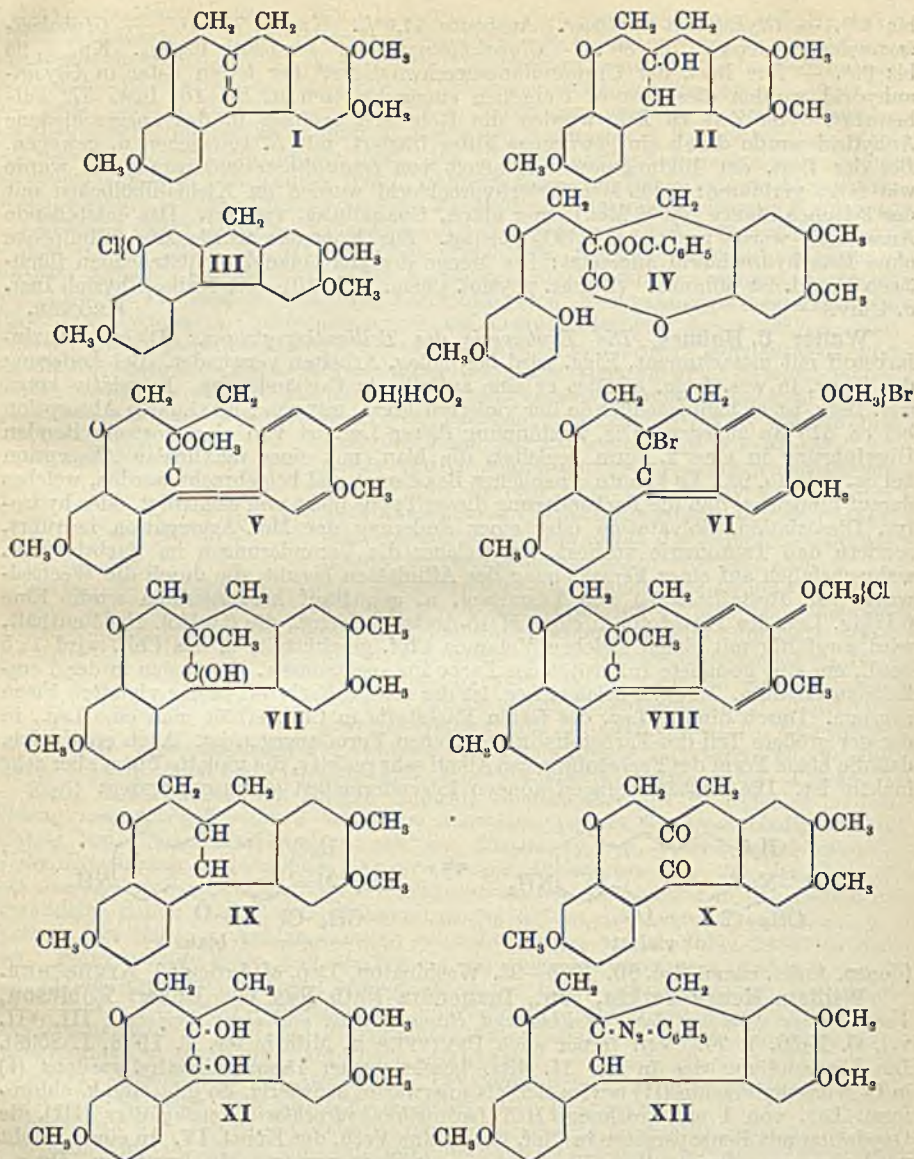
KRÖNER.

Walter C. Holmes, *Die Tautomerie des Brillantkresylblaus*. Dieser Oxazinfarbstoff mit metachromat. Eigg. wird bei biolog. Arbeiten verwendet. Bei Änderung der Konz. in wss. Lsgg. erleidet er eine auffallende Farbänderung. In relativ konz. wss. Lsgg. ist er hauptsächlich in der violetten Form, mit einer maximalen Absorption bei ca. 575 $m\mu$ zugegen. Die Verdünnung dieser Lsg. ist von einer fortschreitenden Überführung in eine 2. Form begleitet, die blau, mit einer maximalen Absorption bei ca. 625 $m\mu$, ist. Es konnte erhebliches Beweismaterial beigebracht werden, welches darauf hindeutet, daß die Farbänderung dieses Typus nicht von elektrolyt. oder hydrolyt. Dissoziation, Solvatation oder einer Änderung der Mol.-Aggregation herrührt, sondern daß Tautomerie vorliegt, bei welcher die Veränderungen im Farbstoffmol. wahrscheinlich auf einer Verschiebung der Affinitäten beruht, die durch die Wechselwrgk. von Restaffinitäten von Lösungsm. u. gel. Stoff hervorgerufen wird. Eine 0,1%ig. Lsg. des Farbstoffs in einer M/15-Acetattufferlsg., die 0,6 Mol. NaCl enthält, wird sorgfältig mit einem gleichen Volumen Chlf. geschüttelt, u. das Chlf. wird 1:5 verd., um eine geeignete Intensität der Farbe für spektrometr. Messungen in der 1 cm-Zelle zu erhalten. In einer solchen Lsg. ist der meiste Farbstoff in der violetten Form zugegen. Durch direkte Lsg. des festen Farbstoffs in Chlf. erhält man eine Lsg., in der der größere Teil des Farbstoffs in der blauen Form zugegen ist. Auch ergab sich, daß die blaue Form des Farbstoffs gegen Alkali sehr reaktiv, die violette Form aber sehr inaktiv ist. Die Farbänderungen können folgendermaßen gedeutet werden:



(Journ. Amer. chem. Soc. 50. 1928—29. Washington, Dep. of Agricult.) KINDSCHER.

William Henry Perkin, jun., Inanendra Nath Ray und Robert Robinson, *Versuche zur Synthese des Brasilins und Hämatoxylins und ihrer Derivate*. III. (II. vgl. C. 1928. I. 74. Vgl. ferner auch PFEIFFER u. Mitarbeiter, C. 1928. I. 2506.) Die Umwandlung des in der II. Mitt. beschriebenen Desoxytrimethylbrasilon (I) in O-Trimethylbrasilin (II) erwies sich als unerwartet schwierig. So gibt eine k. chloroform. Lsg. von I mit trockenem HCl *Isobrasileinhydrochloridtrimethyläther* (III), die Oxydation mit Benzopersäure in Chlf. liefert eine Verb. der Konst. IV. In einem, nicht wieder zu reproduzierenden, Vers. gab I mit Benzopersäure ein kristallin. Deriv., welches durch w. H_2SO_4 in ein Pyryliumsalz umgewandelt wurde. Das sehr charakterist. *Trimethylbrasileinformiat* formulieren Vff. nach V, analog das *Dibromid* nach VI. Die Analogie von V u. VI erhellt aus der Red. des Trimethylbrasileins durch Zn-Staub in Ggw. von Eg. oder HCl zu einem phenol. Prod., welches methyliert I liefert. Ebenso gibt die Red. von VII Desoxytrimethylbrasilon; das Anhydrohydrochlorid des Tetramethyldihydrobrasileins (VIII) verhält sich wie eine Additionsverb.: Desoxytrimethylbrasilon-Methylhypochlorit. VI liefert in Eg. mit K-Acetat ein amorphes Bromacetat, Ersatz des Br durch Methoxyl u. Synthese von VII gelang nicht. Mit Pd- H_2 reduziert gibt I ein *Dihydroderivat* IX, u. dieses liefert durch Oxydation mit Chromsäure *Trimethylbrasilon* (X), was eine Synthese dieser Verb. bedeutet. X läßt sich in alkoh. Eg. mit Zn zu dem *Pinakol* XI reduzieren, welches kristallinische rote Salze der Formel V bildet.



Versuche. Bei der Red. des Trimethylbrasilon mit Phenylhydrazin entsteht als Nebenprod. eine Verb. $C_{25}H_{24}O_4N_2$ oder $C_{25}H_{22}O_4N_2$, aus Eg. F. 245° (vgl. HERZIG u. POLLAK, Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. [1905]. 2166) entweder als Pyrazolinderiv., oder nach XII aufzufassen. Desoxytrimethylbrasilon gibt mit Benzopersäure in Chlf. eine Verb., $C_{26}H_{24}O_9$ (IV), aus A. F. 152°. Aus den Komponenten in Eg. *Desoxytrimethylbrasilon* (VI), mit einem Überschub an Br ein *Perbromid*, $C_{19}H_{18}O_4Br_2$. Aus I durch katalyt. Red. mit $Pd-H_2$ *Dihydrodesoxytrimethylbrasilon* (*O-Trimethylbrasilon*) $C_{19}H_{20}O_4$ (IX), aus Methylalkohol F. 109°. Hieraus durch Oxydation mit Chromsäure in Eg. unterhalb 20° *Trimethylbrasilon*, $C_{19}H_{18}O_8$ (X), aus Eg. F. 185°. Die Red. von X mit amalgamiertem Al führt zu einer Verb. $C_{19}H_{20}O_6 \cdot \frac{1}{2} H_2O$, aus A. F. 129°, mit Acetanhydrid ein *Deriv.* vom F. 116°. Durch Red. von X in alkoh. Eg. mit Zn-Staub das *Pinakol*, $C_{19}H_{20}O_6$ (XI), aus A. farblose Prismen vom F. 167—168°; das Prod. löst sich

in HCOOH zu einer hochroten Lsg., welche langsam ein krystallin. *Formiat* abscheidet, ähnlich das *Anhydrosulfat*, rote Nadeln u. *Anhydrohydrochlorid*, scharlachrote Nadeln. Aus *O-Triacetylbrasilin* mit Chromsäure in Eg. *O-Triacetylbrasilin*, $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_9$, $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, aus A. F. 187^o (Zers.). Analog *O-Tribenzoylbrasilin*, $\text{C}_{37}\text{H}_{24}\text{O}_9$, aus A. F. 205^o (Zers.). (Journ. chem. Soc., London 1928. 1504—13. Manchester u. Oxford, Univv.) TAUBE.

H. A. Schuette und **Phyllis A. Bott**, *Carotin: ein Farbstoff des Honigs*. Vf. konnten zeigen, daß wenigstens eines der Pigmente des Buchweizenhonigs mit PAE. in Ggw. von A. u. CaSO_4 , entsprechend einer von PALMER u. ECKLES (Journ. biol. Chemistry 17 [1914]. 224) bei Blutserum angewendeten Methode, isoliert werden kann, u. daß dieser Farbstoff Carotin ist. Die Identität wurde neben anderem durch Feststellung des Absorptionsspektrums in CS_2 -Lsg. sichergestellt. (Journ. Amer. Chem. Soc. 50. 1998—2000. Madison, Wisconsin, Univ.) KINDSCHER.

Sadayuki Hamano, *Neue Farbreaktionen des Biosterins*. Aus Lebertran gewonnenes *Biosterin* gibt folgende neuen Farbrkk., wenn man die alkoh. Lsg. mit dem betreffenden Reagens u. einigen Tropfen konz. HCl versetzt: Mit Phloroglucin grün, dann blau, nach ca. 10 Min. hellrot. Mit Orcin citronengelb. Mit Pyrogallol oder Resorcin grün für einige Min. Mit Naphthoresorcin tiefgrün, beständig. Mit Anilin, Xylidin, Benzidin, Naphthylamin oder Phenylhydrazin nach Zusatz von Eg. hochrot. Mit Indol dunkelgrün, allmählich braun. Mit α -Methylindol blau. Mit Skatol gelbbraun. Mit Pyrrol grün, dann dunkelbraun. Mit Chinaldin gelbbraun. Empfindlichkeit der Rkk. mit Phloroglucin u. Naphthylamin 1:600 000. Da viele Aldehyde (besonders Furfurol) bei der Kondensation mit obigen Substanzen ähnliche Färbungen geben, ferner Biosterin reduzierend wirkt, so enthält dieses vielleicht ein CO. Cholesterin liefert obige Rkk. nicht. (Bull. Inst. physical chem. Res. [Abstracts], Tokyo 1. 36—37.) LB.

Emil Abderhalden, *Schwefel in Eiweißkörpern*. III. *Derivate von l- und i-Cystin*. Eine *Richtigstellung*. (Vgl. GORTNER u. HOFFMAN, C. 1927. I. 2900.) Vf. hat früher (C. 1903. II. 389) aus Harn u. Organen mittels β -Naphthalinsulfchlorid in deutlicher NaOH -alkal. Lsg. *l-Cystin* isoliert u. die in vorliegender Arbeit abgebildeten Nadeln vom F. 213—214^o erhalten. Wenn GORTNER u. HOFFMAN die Originalarbeit gelesen hätten, hätten sie gesehen, daß vom Vf. bei Organen nicht NH_3 in großer Menge, sondern nur eine Spur, um Cystin zu lösen, bei großem Überschuß von NaOH benutzt wurde. Selbstverständlich entsteht bei NH_3 -Ggw. sonst β -Naphthalinsulfamid (F. 213—214^o) u. jeder Harn enthält ja NH_3 . Diese Gefahr wurde eben durch NaOH u. ausreichendes Chlorid vermieden. (Journ. biol. Chemistry 75. 195—97. Halle a. S., Physiol. Inst.) F. MÜLLER.

Ross Aiken Gortner, *Schwefel in Eiweißkörpern*. III. *Derivate von l- und i-Cystin*. Eine *Erweiterung*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. gibt an, ABDERHALDENS Vorschrift genau befolgt u. das Amid vom F. 213—214^o erhalten zu haben. Das NH_3 muß vor Zusatz des β -Naphthalinsulfchlorids entfernt sein. — Das *l-Cystinderiv.* des Vfs. vom F. 203—204^o zeigt genau die gleiche Krystallform wie das ABDERHALDENS. — Vf. bestätigt jetzt, daß ABDERHALDEN zweifellos das richtige Prod. 1903 isoliert hatte. (Journ. biol. Chemistry 75. 199—200. St. Paul, Div. of Agric. Biochem. Univ. of Minnesota.) F. MÜLLER.

Marc Fouassier, *Das Casein*. I. *Die Fabrikation des Caseins*. Vf. beschreibt die 3 verschiedenen Herst.-Methoden für *Casein*: durch Labfällung, durch Ausfällung mittels zugesetzter Mineralsäure u. durch Koagulation mittels durch Milchbakterien produzierter Milchsäure. Die gewonnenen Prodd., ihre durch den Darst.-Prozß bedingte Verschiedenheit u. ihre Verwendungsgebiete werden besprochen. (La Nature 1928. I. 546—49.) RÖLL.

H. O. Calvery und **D. B. Remsen**, *Die Nucleotide der Triticonucleinsäure*. (Vgl. C. 1927. II. 2063.) Aus der aus Weizenkeimen isolierten *Triticonucleinsäure* wurden die 4 *Nucleotide* von *Guanin*, *Adenin*, *Cytosin* u. *Uracil* erhalten u. damit die Identität der *Triticonucleinsäure* mit *Hefenucleinsäure* wahrscheinlich gemacht. Die Hydrolyse war nach 36 Stdn. in verd. NaOH bei Zimmertemp. beendet. Das Filtrat der Pb-Salze wurde bei niedriger Temp. auf ein kleines Vol. eingengt, mit 4—5 Vol. A. versetzt u. der A. abgedampft, wodurch hauptsächlich *Uracilnucleotid* abgeschieden wurde. Die Hydrolyse der *Nucleinsäure* mit NH_3 vereinfacht jedoch die Aufarbeitung. (Journ. biol. Chemistry 73 [1927]. 593—97. Baltimore, Dep. of Physiol. Chem., the Johns Hopkins Univ.) LOHMANN.

N. Gawrilow und **K. Lawrowsky**, *Über einige Anhydride der Aminosäuren aus Gelatine* (Hydrolyse nach der Methode von Zelinsky-Ssadikow). Die Frage, ob die bei

der Autoklavenhydrolyse auftretenden Anhydride im Eiweiß vorgebildet sind, ist positiv zu entscheiden, falls es gelingt, nach der ZELINSKY-SSADIKOW-Methode opt. akt. Anhydride zu isolieren. In der Tat fanden Vf. bei ihren Verss. mit Gelatine in der ersten durch Essigäther ausgezogenen Fraktion zwei Anhydride, *l*-Prolylglycinanhydrid u. *l*-Leucinglycinanhydrid. Die Fraktion macht ca. 10% der hydrolysierten Gelatine aus. Es werden also mit der genannten Methode Anhydride gewonnen, die mit den Rk.-Prodd. der trypt. Verdauung ident. sind, welch letztere nach allen bisherigen Unterss. noch niemals die Bildung von Diketopiperazinen infolge einer sek. Rk. verursacht hat. (Biochem. Ztschr. 190 [1927]. 278—85. Moskau.) OTT.

W. K. Lewis und C. F. Daniel, *Massenwirkungseffekte bei der Reaktion zwischen Gelatine und Säuren*. PROCTERS Massenwirkungsgleichung (C. 1914. I. 1587) für die Rk. zwischen Gelatine u. Säuren schließt in sich, daß entweder das Mol.-Gew. der Gelatine nicht mehr als das 2-fache des Äquivalentgew. beträgt oder daß alle NH₂-Gruppen dieselbe Säurestärke besitzen; für die Daten von LOEB (C. 1921. I. 629) bei kleinen [H'] versagt sie vollkommen. Isoelektr. Gelatine wirkt als schwächere Base als Gelatine, die schon mit Säure in Verb. getreten ist. Vff. erklären dies Verb. durch die Annahme einer inneren Kompensation zwischen Amino- u. Carboxylgruppen in der Gelatine selbst u. leiten eine allgemeine Massenwirkungsgleichung für die Rk. zwischen Gelatine u. Säuren ab, die der inneren Kompensation durch ein Korrektionsglied Rechnung trägt u. die Daten von LOEB u. von PROCTER gut wiedergibt. (Bei PROCTERS Verss. bei hoher [H'] ist wahrscheinlich Hydrolyse eingetreten.) Die Kompensation findet wahrscheinlich zwischen Gruppen verschiedener Moll. statt u. führt zu einer „Polymerisation“ in der Umgebung des isoelekt. Punktes. (Colloid Symposium Monograph 4 [1926]. 122—31. Cambridge [Mass.], Massachusetts Inst. of Technology.) KRÜGER.

Homer Adkins and S. M. Mc Elvain, *Elementary organic chemistry*. New York: Mc Graw-Hill 1928. (183 S.) 12°. (Internat'l. chemical ser.) Lw. \$ 2.25.
Stanley F. Smith, *Aids to organic chemistry*. London: Bailliere 1928. (114 S.) 8°. 3 s. net.

E. Biochemie.

E. Herlinger, *Zur Geochemie des Lebens*. Ausgehend von den Forschungen von WERNADSKY (vgl. C. 1927. II. 1684) wird dargelegt u. zusammenfassend gezeigt, daß die Verbreitung der Lebensvorgänge mit dem Bau u. der Verteilung der Elemente in der Erdkruste verbunden ist. Je nach dem Bau schon der elementaren Ionen kommen diesen bestimmte Funktionen im Lebensprozeß zu, wobei die regulativ wirksamen Ionen der Fe-Cu-Gruppe bei den O₂-Lebewesen ausschlaggebende Bedeutung besitzen; hier macht sich die geochem. Verteilung der Elemente wesentlich bemerkbar. Je nach der Bedeutung des besonderen Regulators ist für ihn eine mittlere Aufnahmekonz. vorgeschrieben. In den Speichersubstanzen des lebenden Organismus werden die selteneren Regulatoren angehäuft. (Ztschr. angew. Chem. 41. 812—15. Berlin-Dahlem.) GROSZFELD.

J. F. Mc Clendon, *Kolloide Eigenschaften der Oberfläche der lebenden Zelle*. (Vgl. C. 1926. II. 2190.) Messungen an Rinderblut mit einer verbesserten Wechselstrommethode (C. 1920. IV. 614) ergeben, daß der Widerstand der Plasmamembran 3-mal so groß als derjenige des halben Zellinnern u. die Impedanz der intakten Zellen 4- bis 5-mal so groß ist als die Impedanz der hämolysierten Zellen. Das Verhältnis der Impedanz des Blutes bei 1000 Perioden zu derjenigen bei 1 000 000 Perioden steigt mit der prozentualen Zunahme des Zellvol. im Serum über 25% erst langsam u. dann, wenn das Zellvol. 95% erreicht hat, sehr rasch. Die Plasmamembran ist also wahrscheinlich von monomolekularer Dicke u. kolloid in dem Sinne, daß sie aus Stoffen besteht, die in Lsg. kolloid sind, u. daß sie auf ein kleines Vol. eine ausgedehnte Oberfläche besitzt. Sie ist wahrscheinlich nicht glatt, sondern aus verzweigten Moll. aufgebaut, wobei zwischen den Zweigen Poren vorhanden sind. Spezif. Widerstand der Membransubstanz ca. 10⁶. Das Zellinnere hat etwa den 3-fachen Widerstand des Serums, doch ist die Ionisation in den Blutkörperchen wahrscheinlich größer als 1/3 derjenigen im Serum, da die Ionengeschwindigkeiten durch den hohen Proteingeh. erheblich verringert werden. Die merkliche Leitfähigkeit der Zellmembran kann durch ihre Permeabilität für Cl'-Ionen erklärt werden. (Colloid Symposium Monograph 4 [1926]. 224—33. Minneapolis [Minn.], Univ. of Minnesota.) KRÜGER.

N. Okunew, *Untersuchungen über Funktion der Zellen des reticuloendothelialen Apparats. Ein Beitrag zum Permeabilitätsproblem.* (Vgl. C. 1927. II. 1451.) Vf. untersucht mit Hilfe der Methodik von REHBINDER (C. 1927. II. 1451), inwiefern verschiedene Suspensionen oder Sole, deren Teilchen von den Zellen des Reticulo-Endothels begierig aufgenommen werden (*Lithium-Carmin* nach MOELLENDORFF, *Kollargol*, Fe_2O_3 -Sol [Ferrum oxydatum dialysatum], wss. *Cholesterinaufschemmungen*, wss. Suspensionen von *Zeichentusche* [„Pelikan“] u. *Zinnober* [+ Gelatine], Suspensionen von *Bact. subtilis* u. von *Hammelerythrocyten* in physiolog. NaCl-Lsg.) imstande sind, die Grenzflächenspannung an der Grenze W.-Lipoid (*Olivenöl*) bzw. Lipoidlöser (*Bzl.*) zu beeinflussen. Alle Substanzen zeigen eine zwar verschieden starke, aber immer deutlich ausgedrückte Grenzflächenaktivität an der Grenze W.-Bzl. u. W.-Olivenöl. Dies weist darauf hin, daß bei der Aufnahme dieser Substanzen von den Zellen des Reticulo-Endothels ihre Fähigkeit zur Anhäufung an der Grenzfläche eine bedeutende Rolle spielen kann, u. spricht für die Annahme von SCHULEMANN (Biochem. Ztschr. 80 [1917]. 1), daß zwischen echter Phagocytose u. der Funktion der Zellen des reticulo-endothelialen App. nicht nur morpholog., sondern auch physikal.-chem. Ähnlichkeiten bestehen können. Die TRAUBESCHE Theorie der Zellpermeabilität ist auch auf die Aufnahme von kolloiden bzw. suspendierten Substanzen auszudehnen. (Biochem. Ztschr. 195. 28—39. Leningrad, Akad. d. Wissenschaften.) KRÜGER.

Marian Irwin, *Hemmungseffekt von Acetat und Essigsäure auf lebende Zellen von Nitella.* (Vgl. auch C. 1927. I. 2436.) Vorbehandlung der Zellen in Acetatspuffermischung oder Essigsäure ($pH = 5,5$ bis $4,8$ bzw. $4,8—4,0$) erniedrigt die pH der Vacuolenfl. u. vermindert ebenso das Eindringen einer *Brillantkresylblaulsg.* Die Ursache hierfür ist in Veränderung der Durchlässigkeit des Protoplasma zu sehen. (Proceed. of the Soc. for experimental Biol. and Med. [1927] 24. 935—36. Sep. New York, Rockefeller Inst.) SCHNITZER.

Marian Irwin, *Spektrometrische Analyse des von Methylenblau in Nitella eindringenden Farbstoffs.* Die Aufnahme von Farbstoff in die Vacuole erfolgt am besten bei $pH = 9,2$. Man findet dort hauptsächlich *Azur B* u. Spuren von *Methylenblau*. Vacuolensaft als solcher verändert *Methylenblau* nicht, die Umwandlung geht im Protoplasma vor sich. *Azur B* wird bei $pH = 9,2$ viel schneller aufgenommen als *Methylenblau*. (Proceed. of the Soc. for experimental Biol. and Med. 25. 563—64. Sep. New York, Rockefeller Inst.) SCHNITZER.

R. Keller, *Moleküle und Ionen im Plasma.* (Vgl. C. 1926. I. 2591.) In der unmittelbaren Nähe von Membranen u. Proteinen u. hydrophilen Kolloiden, die gewöhnlich negative Eigenladungen haben, sind die Anionen ganz unbeweglich u. die Kationen stark gehemmt. Ionen dringen nur ausnahmsweise, undissoziierte Moll. regelmäßig in das lebende Plasma ein. (Biochem. Ztschr. 195. 14—19. Prag.) KRÜGER.

Nelson W. Taylor, *Eine auf die Eigenschaften der Plasmamembran gegründete physikochemische Theorie der Erregung des süßen und bitteren Geschmacks.* Die meisten Substanzen mit ausgesprochener pharmakolog. Wrkg. schmecken bitter. Süße u. bittere Substanzen stehen chem. in naher Beziehung; in vielen homologen Reihen findet ein kontinuierlicher Übergang vom süßen zum sauren Geschmack statt, süße Stoffe haben häufig bitteren Nachgeschmack. Der Übergang süß—bitter entspricht dem kontinuierlichen Übergang von der stimulierenden Wrkg. der Anaesthetica bei niedrigen Konz. zur narkot. Wrkg. bei höheren Konz.; die Strukturänderungen in der Zellmembran der Schmeckbecher sind den in anderen Körperzellen hervorgerufenen analog. Vf. nimmt im Anschluß an CLOWES, LILLIE u. a. an, daß sich in der Zellmembran Öl- in W.- u. W.- in Öl-Emulsionen im Gleichgewicht befinden u. daß die stark adsorbierbaren Narkotika das Phasenverhältnis der Emulsionstypen zugunsten der Bldg. des W.- in Öl-Typs unter Herabsetzung der Permeabilität für wasserl. Stoffe verschieben; während der Emulsionsumkehr tritt eine Periode erhöhter Geschwindigkeit aller Zellrkk. ein. Der süße Geschmack entspricht einem Zustand der Begünstigung, der bittere einem Zustand der Hemmung der Zellaktivitäten. (Protoplasma 4. 1—17. Minneapolis, Univ. of Minnesota.) KRÜGER.

E., Pflanzenchemie.

E. K. Nelson, *Die Säuren des Ahornsirups.* Vf. untersuchte Ahornsirup aus Vermont u. Belleville, Michigan, auf Art der anwesenden Säuren. Neben *Äpfelsäure*, die vorherrscht, konnten *Ameisensäure*, *Essigsäure* u. *Citronensäure* nachgewiesen

werden. Auch eine kleine Menge *Fumarsäure* u. eine Spur *Bernsteinsäure* wurde aufgefunden. Außerdem war eine geringe Menge einer nicht näher gekennzeichneten Säure mit hohem F. zugegen. Weder *d-Weinsäure*, noch *Tricarballysäure*, die E. O. V. LIPPMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 47 [1914]. 3094) im Ahornzucker-, „Sand“ aufgefunden hatte, konnten nachgewiesen werden. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 2006 bis 2008. Washington, Dep. of Agricult.)

KINDSCHER.

E. K. Nelson, *Der Geschmack des Ahornsirups*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Unters. ergab, daß der Geschmack besonders von einer unbeständigen phenolartigen Substanz abhängt, die mit einem krystallinen Aldehyd vom F. 74—76° u. ähnlichem Geruch u. Eig. wie das Vanillin verbunden ist. Auch mag der Ahornsirup noch kleine Mengen anderer aldehyd. Verb. enthalten. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 2009—12. Washington, Dep. of Agricult.)

KINDSCHER.

E. K. Nelson, *Die Säuren des Ahornzucker-, „Sands“*. (Vgl. vorst. Ref.) Dieser „Sand“ ist ein Nd. von Ca-Salzen organ. Säuren, welcher sich beim Konzentrieren von Ahornsafte bildet. Nach den Unters. des Vfs. enthält er, neben *l-Äpfelsäure* als Hauptbestandteil, *Ameisensäure*, *Essigsäure*, *Fumarsäure*, *Bernsteinsäure* u. *Citronensäure*. Auch sind Spuren *d-Weinsäure* u. *Tricarballysäure* zugegen. Schließlich konnten noch geringe Mengen einer unbekanntenen Säure nachgewiesen werden, die ein Hydrazid vom F. 173—175° liefert. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 2028—30. Washington, Dep. of Agricult.)

KINDSCHER.

E. K. Nelson, *Die Säuren der Feigen*. (Vgl. vorst. Ref.) In Adriafeigen wurden *Essig-* u. *Citronensäure*, in Calimyrnafeigen *Essig-* u. *Citronensäure*, sowie kleine Mengen *Äpfelsäure* aufgefunden. Weiter wurde gefunden, daß adriat. „black neck“-Feigen mehr als 10-mal so viel freie *Essigsäure* als n. Adriafeigen enthalten; auch wurde weniger *Citronensäure* als in n. Feigen vorgefunden. Normale Calimyrnafeigen enthalten 0,26 g pro kg freie *Essigsäure* u. 3,5 g *Citronensäure* neben kleinen Mengen *Äpfelsäure*. Bei Calimyrnafeigen mit Innenfäule betrug der *Essigsäure*geh. bis 0,56 g pro kg u. der *Citronensäure*geh. bis 3,3 g pro kg. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 2012 bis 2013. Washington, Dep. of Agricult.)

KINDSCHER.

C. Griebel, *Zum Vorkommen von Stärke in ölrreichen, als Lebensmittel Verwendung findenden Samenkerneln*. (*Sapucaja-Nuß*; *Pecan-Nuß*; *Zirbel-Nuß*.) (Vgl. C. 1928. 1882.) Beschreibung des Stärkevorkommens in den als Mandelersatz verwendeten Samenkerneln mit Abbildungen der letzteren. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 55. 236—39. Berlin, Staatl. Nahrungsmittel-Untersuchungsamt.)

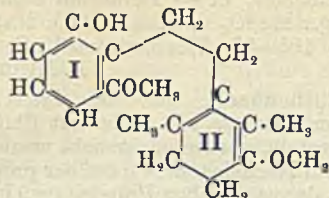
GROSZFIELD.

Thomas Percy Hilditch, *Die chemische Zusammensetzung von pflanzlichen Samenfetten in Beziehung zu den Pflanzenordnungen*. Nach eigenen u. aus der Literatur zusammengestellten Analysen der Samenfette von Palmen, Myristicaceen, Cruciferen u. Umbelliferen haben die Fette der verschiedenen Gruppen neben gemeinsamen auch spezif. Bestandteile. (Proceed. Roy. Soc., London Serie B 103. 111—17. Dep. of Ind. Chem., Univ. of Liverpool.)

LOHMANN.

P. Casparis und Ida Michel, *Über das Ammoresinol aus dem Ammoniakgummiharz*. Fortsetzung der Unters. über *Ammoresinol* (vgl. C. 1925. I. 987). Bei der Darst. des *Acetylammoresinols* zeigte sich, daß der gesamate saure Harzanteil des Ammoniacums aus *Ammoresinol* besteht. Die Ausbeute kann sehr groß sein, wenn Harzlg. u. die zur Ausschüttelung verwendete Lauge stark verdünnt sind. Das *Acetylderiv.* ist unl. in W. u. Alkalien, schwer l. in PAc., ll. in h. A., CH₃OH, k. Ä., CS₂, Eg., Bzl., Toluol, CCl₄ u. Essigäther, sehr ll. in Chf. u. Aceton. — Durch gelindes Verseifen der *Acetyl-* verb. mit alkoh. KOH konnten 98% Ausbeute an *Ammoresinol* gewonnen werden, l. in Laugen. — Darst. des *Benzoylammoresinols* durch Lsg. des *Ammoresinols* in 10%ig. überschüssiger NaOH u. Schütteln mit *Benzoylchlorid*. — Verss. zur Konstitutionsermittlung des *Ammoresinols* ergaben, daß die beiden restlichen O-Atome als *Methoxylsauerstoffe* vorliegen (*Methoxylbest.* nach ZEISEL), wonach folgende Formel aufgestellt wurde: C₁₆H₁₇(OH)(OCH₃)₂. — Oxydationsverss. mit Chromsäure u. KMnO₄ verliefen negativ, doch gab Oxydation mit H₂O₂ in Eg. größere Mengen von *γ-Resorcylsäure*. — Durch Einw. von HNO₃ auf *Acetylammoresinol* in schwefelsaurer Lsg. wurde *Styphninsäure* erhalten. F. 175,5°. Aus den Resultaten der Oxydations- u. der Nitrierungsverss. schließen Vff., daß im *Ammoresinol* 2 *Methoxyl-* oder eine *Methoxyl-* gruppe u. das phenol. OH in einem arom. Kern in Metastellung stehen müssen. — Reduktionsverss.: Zinkstaubdest. mit *Acetylammoresinol* ergab geringe Ausbeute an KW-stoffen; durch fraktionierte Dest. wurde Fraktion mit Kp. 215—225° u. Fraktion mit Kp. 245—250° erhalten. Nach Elementaranalyse Zus. C₁₃H₂₄ u. C₁₆H₂₁. Bei

der katalyt. Hydrierung des Acetylammoresinols (in Eg. bei Ggw. von Platinschwarz) werden 4 H-Atome angelagert. Angabe der Hydrierungsergebnisse in Tabellen u. Kurven.



(Gegen Br erwies sich das Ammoresinol als gesätt.) Das isolierte *Tetrahydroacetyl-ammoresinol* bildete wachsartige, weiße M., F. 62—63°. — Die Kalischmelze des Acetyl-ammoresinols ergab einen Körper, der nach F. u. Rk. als β -Resorcylsäure (1, 2, 4) identifiziert wurde. Der Nachweis ist nicht sicher. — Auf Grund der Ergebnisse kann für das Ammoresinol eine Formel von nebenstehendem Typus in Frage kommen.

Im Kern II sind Stellungen der Methoxyl-, Methylgruppen u. Doppelbindungen willkürlich angenommen. (Pharmaz. Acta Helv. 3. 25—31. 41—52. Basel, Univ.) L. JOS.

Frank A. Csonka, *Studien über Gluteline*. III. *Das Glutelin von Hafer (avena sativa)*. (II. vgl. JONES, C. 1928. II. 456.) Im Haferkorn scheint eine chem. oder physikal. Kombination von *Glutelin* u. *Prolamin* vorzuliegen. — Nur *Glutelin* fällt bei 0,018 (NH₄)₂SO₄-Sättigung durch 0,2%ig. NaOH. — Isoelektr. Punkt des *Glutelins* ist p_H = 6,45. Es enthält in %: Amido-N 13,46; Cystin-N 199; Arginin-N 15,30; Histidin-N 3,49; Lysin-N 5,45. (Journ. biol. Chemistry 75. 189—94. Washington, Protein and Nutr. Div. U. S. Dept. of Agric.) F. MÜLLER.

B. Sanjiva Rao und **Vishnu Purushottam Shintre**, *Über den färbenden Bestandteil in den Wurzeln von Curcuma aromatica, Salisb.* 2 kg feinst gepulverte Wurzeln von *Curcuma aromatica Salisb.* wurden in der Kälte mit 95%ig. A. erschöpfend ausgezogen. Zur Trennung des Farbstoffs wurde die alkoh. Lsg. mit einer gesätt. Lsg. von Bleiacetat fraktioniert gefällt, der Nd. mit A. gewaschen u. mit wss. H₂SO₄ behandelt. Aus h. A. wurden 3,2 g Farbstoff erhalten, der mit *Curcumin* ident. war; C₂₁H₂₀O₆, aus CH₃OH orangefarbige Prismen, F. 177—178°. *Benzoylderiv.*, C₄₂H₃₂O₉, aus A.-Bzl. blaßgelbe Blättchen, F. 175—177°. (Vgl. auch C. 1928. II. 499.) (Journ. Soc. chem. Ind. 47. T 54. Bangalore, Indian Inst. of Science.) SIEBERT.

F. Hercik, *Die photocapillare Reaktion von Pflanzensäften*. (Biolog. Listž 13 [1927]. Nr. 2. 23 Seiten Sep. — C. 1928. II. 160.) TOMASCHEK.

E₃. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

Burton E. Livingston, *Dynamische Beziehungen zwischen Pflanze und Boden mit besonderer Rücksicht auf Wasser und Sauerstoffbedarf*. Zusammenfassende Mitt. über frühere Verss. mit Mitarbeitern. Unter den klimat. Bedingungen des Baltimoresommers sind für gesundes Wachstum etwa 80 g W./1 qm/1 Stde. u. 3 mg O₂ notwendig. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington 14. 293—95. Hopkins Univ.) TRENEL.

J. R. Sanborn, *Chinablau-Aurin-Cellulose Nährboden für physiologische Studien über Celluloseabbau*. Zu 500 cem eines früher (Journ. of Bacteriology 1926. 12. S. 1. 343) vom Vf. beschriebenen Grundnährbodens werden 500 cem gefällter Rohbaumwolle (nach MC BETH) u. 10 cem Chinablau-Aurin-Indicator zugefügt. Für feste Nährböden 1,5% Agar; p_H um 8,40. Stimulation des Wachstums Cellulose verwertender Bakterien durch Pflanzen- oder Bakterienextrakt oder lebende Zellen von *Azotobacter*. (Journ. of Bacteriology 14 [1927]. 395—97. Sep. Quebec, Macdonald Coll.) SCHNITZER.

George Valley und **Leo F. Rettger**, *Einfluß von CO₂ auf Bakterien*. Durchlüftung von Speiseeis mit CO₂ bei atmosphär. Druck beeinflußt die Keimzahl nicht; ebenso verhält es sich bei der Milch. Die Wrkg. von CO₂ auf Bakterienkulturen beruht nur auf gesteigerter [H]. Im Gegenteil können auch kleine Mengen von CO₂ (0,03%) wachstumsfördernd auf Bakterienkulturen wirken; für Anaerobier ist es überhaupt unerlässlich. (Journ. of Bacteriology 14 [1927]. 101—37. Sep. Yale Univ.) SCHNITZ.

E. Masci-Petriccioni, *Wirkung von Antiseptics auf die Antigenität von Impfstoffen*. Zus. von 0,5% Phenol zu Bakterienimpfstoffen von Typhus-, Proteusbacillen, Staphylokokken beeinflußt die immunisierende Wrkg. nicht, gleichgültig, ob man das Phenol vor der Erhitzung oder nach der Erhitzung zufügt. Immunisierungsverss. beim Kaninchen; Best. der Agglutination. (Annali Igiene 38. 478—82. Rom.) SCHNITZ.

Horace T. Herrick und **Orville E. May**, *Die Bildung von Gluconsäure durch die Gruppe der Pilze: Penicillium luteum purpurogenum*. II. *Einige optimale Bedingungen für die Säurebildung*. (I. vgl. C. 1928. II. 161.) Die Gruppe *Penicillium luteum purpurogenum* bildet aus Traubenzuckerlsg. große Mengen von Gluconsäure unter

Ausschluß anderer Säuren. Bei Änderung der Temp. zeigt sich ein Optimum bei 25°, bei Änderung der Traubenzuckerkonz. ein Optimum bei etwa 20‰, für MgSO₄ bei 0,0073‰ Mg, für Na₂HPO₄ u. bei H₃PO₄ bei 0,0086‰ P. — Daraufhin ergab sich als beste Nährsalzlg. auf 1000 Traubenzuckerlsg.: MgSO₄ 0,25, KCl 0,05, Na₂HPO₄ 0,1, NaNO₃ 1,0 g. (Journ. biol. Chemistry 77. 185—95. Washington, U. S. Dept. of Agric.) F. MÜLLER.

W. Windisch, P. Kolbach und E. Fr. Rothenbach, *Über die Autolyse der untergärigen Bierhefe*. Es sollte das Optimum der Autolyse von nicht mit Chlf. vorbehandelter Hefe in bezug auf Temp. u. Rk. festgestellt werden u. versucht werden, ob durch Änderung der p_H während der Autolyse ein Nacheinanderwirken der proteolyt. Enzyme stattfindet u. damit ein stärkerer Abbau der natürlichen Proteine erzielt wird. Nach Erörterung der Versuchsbedingungen u. der Untersuchungsverf. wird die Einw. der Lagerung auf die proteolyt. Enzyme der Hefen, sowie ferner die Einw. verschiedener p_H auf den Verlauf der Autolyse u. des Temperaturoptimums der Hefeaulyse besprochen. Weiterhin sind die Verss. auch auf Hefe, die mit Chlf. vorbehandelt war, u. auf die verschiedene p_H einwirkten, ausgedehnt worden, sowie auf die Änderung der p_H während der Autolyse. Das Ergebnis der Unterss., die im einzelnen besprochen werden, ist: Unterss. über die natürliche Autolyse müssen mit frischer Hefe ausgeführt werden. Der bei längerem Lagern eintretende Eiweißzerfall der Hefe ist eine natürliche Autolyse, neben der Selbstgärung verläuft; gleichzeitige Selbstgärung wird wahrscheinlich durch Autolyse bei etwa 47° unterdrückt, ebenso wird dadurch Bakterieninfektion prakt. ausgeschaltet. Bei der Autolyse frischer, nicht vorbehandelter Bierhefe ist die für die Wrkg. der Hefepepsinase optimale p_H gleich 5; ist hierbei ein genügender Teil des Hefeeiweißes zu Pepton gespalten, so kann man durch Verschieben der Rk. bis p_H = 6,25 in derselben Zeit insgesamt mehr Eiweiß abbauen, als bei Einhalten der p_H = 5,0 während der ganzen Dauer der Autolyse. Bei einer 3-std. Autolyse u. bei p_H = 5,0 ist die optimale Temp. 55°, bei 6-std. Autolyse 52°. Unter optimalen Bedingungen gingen in 6 Stdn. 89‰ des Gesamthefeeiweißes in Lsg. Die optimale p_H für eine Autolyse von mit Chlf. plasmolysierter Hefe liegt, wie DERNBY schon feststellte, bei p_H = etwa 6. (Wehschr. Brauerei 45. 251—56. 261—65. 281—85. 298—302.) RÜHLE.

E₄. Tierchemie.

C. W. Lindow und W. H. Peterson, *Der Mangangehalt pflanzlicher und tierischer Stoffe*. 84 Stoffe wurden analysiert. In der Trockensubst. (Tr.-S.) fand sich kein Mn bei Fischen, wenig in Äpfeln, Aprikosen, Kirschen u. a. (1,0—6,0 mg pro kg Tr.-S.), mehr in Cerealien, Gemüsen, Wurzeln u. a. (Spinat 86, Weizen 37, Sellerie 27 mg pro kg Tr.-S.), noch mehr in Früchten (Ananas 134), tier. Geweben u. Blattgemüsen (Lattich 216), doch wechselt der Mn-Geh. je nach Herkunft, so bei Weißkohl zwischen 5—16 mg pro kg Tr.-S. (Journ. biol. Chemistry 75. 169—75. Agric. Chem. Dept. Univ. of Wisconsin, Madison.) F. MÜLLER.

Laurence Irving und Phillip H. Wells, *Das Vorkommen von labilem Phosphor in verschiedenen Muskelsorten*: (Vgl. C. 1928. I. 1976.) Der Ursprung des labilen P im Muskel ist noch nicht klargestellt. Wenn man unter labilem P einen Stoff versteht, der in saurer Lsg. säurel. anorgan. P bildet, so ist ein solcher zweifellos in der Skelettmuskulatur der Säugetiere mit Ausnahme der Fische vorhanden. Dieser Stoff ist verschieden vom Lactacidogen, da dieser in schwach alkal. Säurelsg. anorgan. P bildet. Außerdem wird der labile P in saurer Lsg. fast vollkommen innerhalb 1/2 Stde. gespalten. Danach ändert sich die Menge des säurel. anorgan. P des Muskelextrakts 1 Tag lang nicht mehr. — Es ist noch nicht sicher, ob der labile P vor der Extraktion im Muskel überhaupt enthalten ist. Er fehlt beim Fisch- u. Grashüpfer- (Insekten-) Muskel, im glatten Muskel der Säugetiere u. Nichtsäugetiere u. im Herzmuskel. Wenn überhaupt, ist seine Menge viel geringer als im Skelettmuskel des Säugetieres. Da Vorhandensein u. Fehlen dem des *Kreatins* entspricht, unterstützt dies die Annahme einer labilen P-Kreatin-Verb. (Journ. biol. Chemistry 77. 97—113. Stanford Univ., Physiol. Dept.) F. MÜLLER.

Richard E. Shope und John M. Gowen, *Cholesterin und Cholesterinestergehalt im Colostrum der Kuh*. Der Cholesteringeh. im Colostrum u. in der Milch ist relativ gering. In den ersten 48 Stdn. der Colostrumabsonderung sinkt er besonders tief. In der Morgenmilch ist der Cholesterinestergeh. größer als in der Abendmilch. (Journ. exp. Med. 48. 21—27. Princeton, ROCKEFELLER Inst. Dept. for Animal. Pathol.) MÜ.

Richard E. Shope und **John W. Gowen**, *Cholesterin und Cholesterinester im Blutserum der Kuh, in dem letzten Stadium der Trächtigkeit und in der ersten Lactationsperiode.* (Vgl. vorst. Ref.) In der letzten Periode der Schwangerschaft ist der *Cholesterin-* u. *Cholesterinester*geh. des Serums niedrig. Nach der Geburt ist er im Blutserum noch etwas niedriger, aber steigt dann allmählich zu konstantem Niveau, das 40—50 Tage nach der Geburt erreicht ist. Dieses Niveau liegt höher als vor der Geburt. (Journ. exp. Med. 48. 25—30. Princeton, ROCKEFELLER Dept. of Animal. Pathol.) F. MÜLLER.

P. A. Levene und **K. Landsteiner**, *Über einige neue Lipide.* LANDSTEINER u. LEVENE hatten früher (Proc. Soc. Exp. Biol. and Med. 24. 693 [1926]) aus den Lipiden der Pferdeniere, Ochseniere u. dem Ochsenhirn (der „weißen Masse“) eine Substanz erhalten, die in ihren Eigg. deutlich von anderen bekannten Lipiden abwich (vgl. dazu WALZ, C. 1927. II. 585). Diese Substanz (von Pferdeniere) wurde jetzt in 3 Fraktionen aufgeteilt. Fraktion 1. ist frei von P u. S; die wss. Lsg. gibt mit FEHLINGScher Lsg. in der Kälte ähnlich wie Hefegummi einen blauen, in W. wl., in Mineralsäure l. Nd. Fraktion 2. ist frei von P, enthält S. Fraktion 3. ist frei von S, enthält P. Bei der Hydrolyse geben alle 3 Fraktionen eine reduzierende Substanz u. einen in W. unl., in organ. Lösungsm. l. Rückstand. 1. u. 3. sind in W. bei Zusatz von Alkali l., im Gegensatz zu 2. 1. u. 2. geben mit Orcin die übliche Grünfärbung, während 3. eine intensive purpurrote Färbung gibt. — Die Abtrennung von 1. aus der „weißen Masse“ beruht auf der Löslichkeit der unreinen Fraktion in Pyridin, die der Fraktion 2. von 3. auf ihrer Unlöslichkeit in Eg. u. wss. Alkali. (Journ. biol. Chemistry 75 [1927]. 607—12. New York, The Rockefeller Inst. f. Med. Res.) LOHMANN.

Edwin R. Theis, *Die Verteilung der Lipide in normalem und anormalem Lebergewebe. I. Rinderleber.* Das N. Verhältnis von Phosphor-Lipoid zu Neutralfett ist 55:45%. Bei krankhafter Veränderung der Leber können die Phosphor-Lipide wenige % abweichen. Dies hängt von den Bedingungen ab, unter denen sich die Leber im Moment des Todes befindet. (Journ. biol. Chemistry 76. 107—14. Detroit, Scientif. Labb. of Fr. Stearns and Co., Bethlehem, Lehigh Univ.) F. MÜLLER.

W. Arndt, *Über die Zusammensetzung der Spongien.* Zusammenfassung der Literatur über die Zus. verschiedener Spongien. Von Metallen (einschließlich des H) wird das Vork. u. der Geh. an Verb. des K, Na, Ca, Mg, Al, Fe, Mn u. Cu, von Nichtmetallen des O, Cl, Br, J, F, S, As, N, P, Si u. C besprochen. (Sitzungsber. d. Ges. naturforschender Freunde 1926. 63—72. Sep.) HERZOG.

E₅. Tierphysiologie.

L. Haberlandt, *Nachweis und Wirkung eines Kreislaufhormons. Kritisches zur Mitteilung von E. K. Frey und H. Kraut.* Das von E. K. FREY u. H. KRAUT beschriebene Kreislaufhormon (vgl. C. 1928. I. 2952) ist mit dem Herzhormon nicht ident. Es ist in W., nicht aber in A. l., dialysiert nicht durch Permanganatmembrane u. wird durch Kochen, angeblich auch schon bei 37°, weitgehend zerstört. Durch diese Eigg. unterscheidet es sich deutlich vom Herzhormon, das sich gerade entgegengesetzt verhält. (Münch. med. Wehchr. 75. 1079—80. Innsbruck.) FRANK.

Max Flesch, *Die biologische Bedeutung des brunsterregenden Ovarialhormons.* Inhalt eines Vortrages. (Münch. med. Wehchr. 75. 1074—77. Hochwaldhausen.) FRANK.

James Murray Luck, **Gordon Morrison** und **Leonard Fisk Wilbur**, *Die Wirkung von Insulin auf den Aminosäuregehalt des Blutes.* Nach Insulindosen, die noch keinen Krampf hervorrufen, nimmt der Aminosäuregeh. im Blut des Menschen, Meerschweinchens u. der Ratten ab. Diese Abnahme dürfte nicht direkt mit der Senkung des Blutzuckers zusammenhängen. — Die mol. Konz. der Aminosäuren im Blut war bisweilen ebenso groß wie die Abnahme des Blutzuckers. (Journ. biol. Chemistry 77. 151—56. Stanford Univ., Chem. Dept.) F. MÜLLER.

George A. Harrop jr., *Hypoglykämie und giftige Wirkung des Insulins.* Bisweilen treten auch nach anscheinend nicht zu hohen Dosen von *Insulin* im Schlaf ohne vorherige Warnung Zeichen von Schwäche- oder Hungergefühl, Erblässen, Schweißausbruch, Krämpfe, Bewußtlosigkeit ein. Das Bild ähnelt dem einer schweren CO-Vergiftung mit Ausnahme des Fehlens der Rotfärbung des Bluts. — Wenn Bewußtlosigkeit schon eingetreten ist, helfen Kohlehydrate nicht immer. Die Tiefe des Blutzuckerstandes entspricht nicht der Schwere der Symptome. Man darf die durch Überdosierung beim Tier erhaltenen Resultate nicht ohne weiteres auf den Menschen über-

tragen. (Archives of internal. Med. 40 [1927]. 216—225. Sep. Baltimore, JOHNS HOPKINS Hosp. u. Univ. Med. Klinik.) F. MÜLLER.

E. A. Burmeister, *Klinischer Beitrag zur Thyroxinfrage*. Klin. Verss. mit *synthet. Thyroxin* (SCHERING) u. *Thyropurin* (JAFFÉ). Es konnten die Resultate von SCHITTENHELM u. EISLER voll bestätigt werden. Das synthet. Thyroxin erwies sich bei peroraler Darreichung von Dosen, die beim nativen Thyroxin (Thyropurin) ein sehr starkes Resultat ergaben, als beinahe wirkungslos. (Münch. med. Wchschr. 75. 1073—74. Neubabelsberg, Sanator. Bergstücken.) FRANK.

Schau-Kuang Liu, *Über die Regulation der Wasserstoffionenkonzentration im Blute*. IV. Mitt. *Studien über die chemischen Eigenschaften von Chinon, Hydrochinon und Chinhydron und ihre Beziehung zum Reduktions- und Oxydationssystem des Blutes*. (III. vgl. C.1927. II. 843.) Es wurden in Fortführung früherer Unterss. die Potentialverläufe der Auflösungs- bzw. Sättigungsvorgänge der Chinon-, Hydrochinon- u. Chinhydronlsgg. untersucht. Chinon ist empfindlicher gegen Reduktionsmittel als Hydrochinon gegen Oxydationsmittel. Chinon, Hydrochinon u. Chinhydron können Oxyhämoglobin u. vielleicht reduziertes Hämoglobin zu Methämoglobin umwandeln. Bei Chinon u. Chinhydron geht dies sehr schnell, bei Hydrochinon langsamer vor sich. (Biochem. Ztschr. 195. 248—73. Breslau, III. medicin. Univ.-Klinik.) REWALD.

Schau-Kuang Liu, *Über die Regulation der Wasserstoffionenkonzentration im Blute*. V. Mitt. *Untersuchungen über den Einfluß einzelner Salze, Säuren und Basen, sowie der Temperatur, auf die Potentialverläufe des Chinons, Hydrochinons und Chinhydrons*. (IV. vgl. vorst. Ref.) Mittels der Chinhydronkette kann man die Reaktionsgeschwindigkeit verschiedener chem. Vorgänge, insbesondere Auflösung, Sättigung, Oxydation und Reduktion messen. Durch verd. HCl läßt sich der Chinhydronpotentialverlauf nicht nachweisbar beeinflussen, gesätt. Salzlsg. hemmt bzw. verhindert ihn. In neutraler Lsg. ist er erheblich; größer in schwach alkal., als in schwach saurer Lsg. Bei Temperaturerhöhung werden fast alle Rkk. beschleunigt. (Biochem. Ztschr. 195. 274—300.) REWALD.

Schau-Kuang Liu, *Über die Regulation der Wasserstoffionenkonzentration im Blute*. VI. Mitt. *Untersuchungen über die thermodynamische Wirkung verschiedener Standardlösungen zur Chinhydronkette*. (V. vgl. vorst. Ref.) Es gibt keinen Chinhydronpotentialabtrieb bei der Standardelektrodenfl. der Standardacetatlg. u. der Weibellsg. Bei Temp.-Erhöhung erniedrigen sich die betreffenden Potentiale u. umgekehrt. Bei Zimmertemp. ist die Potentialveränderung eine lineare Funktion der Temperaturänderung. Bei regelmäßiger, allmählicher Temperaturveränderung ist der Potentialunterschied bis zum gewissen Grade umkehrbar. (Biochem. Ztschr. 195. 301 bis 308.) REWALD.

Schau-Kuang Liu, *Über die Regulation der Wasserstoffionenkonzentration im Blute*. VII. Mitt. *Studien über die Beziehung der Pufferung zu verschiedenen chemischen Reaktionen des Chinons, Hydrochinons und Chinhydrons, sowie über die Pufferregulation der chemischen Reaktionen von Blut und Gewebsflüssigkeiten*. (VI. vgl. vorst. Ref.) Das Potential ist direkt proportional der Verminderung der [H] u. umgekehrt proportional der Vermehrung. Die Pufferung verlangsamt bzw. verhindert die Red. u. Oxydation des Chinhydrons sowie auch die gleichen Vorgänge bei anderen Gewebsfl. Diese Eig. des Puffergemisches scheinen besondere Bedeutung auch für das Säuren-Basengleichgewicht, für katalyt. Prozesse etc. zu haben. Eine zehngrädige Temperaturerhöhung verdoppelt die Reaktionsgeschwindigkeiten nicht zwischen gesätt. Chinhydronlsgg. u. verschiedenen Puffergemischen. (Biochem. Ztschr. 195. 309—35.) REWALD.

Schau-Kuang Liu, *Über die Regulation der Wasserstoffionenkonzentration im Blute*. VIII. Mitt. *Studien über den Einfluß der Temperatur auf die Potentialverläufe von Serum, Plasma, Blut, Blutkörperchensuspension und Hämoglobininlösung bei Benutzung der Chinhydronkette*. (VII. vgl. vorst. Ref.) Die Geschwindigkeit des Potentialabfalles des 1:4 verdünnten Serums wird bei 10° Temperaturerhöhung innerhalb 10—40° fast verdoppelt (vgl. auch vorst. Referate). Bei verdünntem Blut tritt das gleiche ein. Konz. Hämoglobinslg. zeigt bei Temperaturanstieg zuerst Wachsen des Potentials, dann Verlangsamung, zuletzt Stillstand u. Abfall. Bei Vollblut das gleiche Bild. Die Geschwindigkeit der Potentialveränderung beim Vollblut verläuft nicht parallel mit der Temp. Niedrigere Temp. ist für die Best. des Anfangspotentials bei Serum, Plasma, verdünntem Blut u. verdünntem Hämoglobin besser geeignet als höhere. Ein besonderer Nachteil der Chinhydronkette für die Best. des p_H des Blutes liegt in

dem Reduktionsvorgang zwischen Chinhydrone u. H sowie Hämoglobin. (Biochem. Ztschr. 195. 336—63. Breslau, Univ.) REWALD.

C. Häbler und K. Weber, *Zur Frage des Gefalles des osmotischen Druckes und der H-Ionenkonzentration im arteriellen, Pfortader- und Lebervenenblut, und zur Methodik ihrer Messung*. Beschreibung von Methoden u. Apparaten, um intravital osmot. Druck u. die aktuelle Rk. des Blutes zu messen. Die aktuelle Rk. des Pfortaderblutes ist im allgemeinen saurer als die des arteriellen, das Lebervenenblut alkalischer als das der Pfortader. (Biochem. Ztschr. 195. 364—75. Würzburg, Univ.-Klinik.) REWALD.

A. Klisiecki, W. Mozolowski und M. Taubenhau, *Über den Ammoniakgehalt und die Ammoniakbildung im Blute*. VII. Mitt. *Über die Ammoniakbildung im physiologisch-stagnierenden Blute*. (V. vgl. C. 1926. II. 2075.) Das Blut, das nach längerem Aufenthalt in der Milz aus dieser durch Splanchnicusreizung entleert wird, enthält mehr NH_3 als das sonstige venöse Blut u. das Milzblut ohne Auspressung derselben. (Biochem. Ztschr. 181 [1927]. 80—84. Lwów, Med. Chem. u. Physiol. Inst.) MEIER.

W. Mozolowski und M. Taubenhau, *Über den Ammoniakgehalt und die Ammoniakbildung im Blute*. VIII. Mitt. *Hängt die Ammoniakbildung im Blute mit der Anwesenheit von Cyanaten zusammen?* (Vgl. vorst. Ref.) Die NH_3 -Bldg. aus zugesetztem Cyanat zeigt im Blute u. im eiweißfreiem Blutfiltrat ein vollkommen anderes Verh. als die spontane NH_3 -Bldg. im Blut beim Menschen, Hund u. Kaninchen. (Biochem. Ztschr. 181 [1927]. 85—95.) MEIER.

J. K. Parnas, Wl. Mozolowski und W. Lewiński, *Über den Ammoniakgehalt und die Ammoniakbildung im Blute*. IX. Mitt. *Der Zusammenhang des Blutammoniaks mit der Muskelarbeit*. (VIII. vgl. vorst. Ref.) Die früher gemachten Beobachtungen über den Zusammenhang zwischen Muskelarbeit u. NH_3 -Bldg. werden durch Unters. in vivo über den Übertritt von NH_3 aus dem arbeitenden Muskel ins strömende Blut bestätigt. Hierzu wurde der NH_3 -Geh. des Blutes aus Ellenbogenvenen des Menschen bei Ruhe u. intensiver Arbeit des Unterarms (Kneten) untersucht u. stets der NH_3 -Geh. nach der Arbeit im Durchschnitt um das 3—4-fache des Ruhewertes gesteigert gefunden. Individuelle Schwankungen (Erhöhung um etwa das 2- bzw. 8-fache) werden durch die verschiedene Größe des Blutstroms bei den Versuchspersonen, durch den die ausgespülten Prodd. mehr oder weniger verdünnt werden, erklärt. Nach einer Überschlagsrechnung stimmt die Menge des in vivo gebildeten NH_3 größenordnungsgemäß mit der bei ermüdeten Frostmuskeln (in vitro oder in situ) überein. Nach starker Anstrengung des ganzen Körpers (Schnellauf) konnte jedoch im Cubitalvenenblut keine Steigerung des NH_3 -Geh. gefunden werden. Nach diesen Ergebnissen ist der N-Umsatz im arbeitenden Muskel nicht nur als eine Erhöhung der Abnutzungsquote des Gewebeeiweißes anzusehen, sondern als ein Prozeß, der mit der Umsetzung der Energie gesetzmäßig u. ebenso mit dem Kohlenhydratumsatz gesetzmäßig, wenn auch nicht stöchiometr. zusammenzuhängen scheint. (Biochem. Ztschr. 188. [1927] 15—23. Lwów [Lemberg], Med.-chem. Inst., Univ.) LOHMANN.

Ernst Wiechmann, *Über den Aminosäuregehalt des Blutes bei Leukämien*. Bei Leukämien mit hohen Leukozytenzahlen finden sich bei getrennter Unters. von Plasma, roten u. weißen Blutkörperchen n. Aminosäurenwerte in Plasma u. Erythrocyten, hohe Aminosäurewerte in den Leukozyten. Diese hohen Werte in den Leukozyten bedingen die Steigerung des Amino-N im Gesamtblut bei Leukämien mit hohen Leukozytenzahlen. Leukämien mit niedrigen Leukozytenzahlen haben im Gesamtblut Aminosäurenwerte, die von denen beim n. Menschen nicht abweichen. (Münch. med. Wchschr. 75. 1115—16. Köln, Univ.) FRANK.

Edwin J. Cohn, George R. Minot, Gordon A. Alles und William T. Salter, *Die Natur des gegen perniziöse Anämie wirksamen Stoffes in der Leber*. II. (I. vgl. COHN, MINOT, FULTON, ULRICH, SARGANT, WEARE u. MURPHY, Journ. biol. Chemistry 74. P. LXIX.) Es wurden verschiedene Fraktionen aus Lebergewebe Perniziöse-Anämischen eingegeben u. das Verhältnis der Erythrocyten mit Netzstruktur („Reticulo-cyten“) zu fertigen Erythrocyten im Blut fortlaufend während der ersten Tage bestimmt. — Der wirksame Stoff ist l. in W., unl. in A. u. durch A. fällbar. Es konnten Fraktionen hergestellt werden, die weder Fe noch Eiweiß, Kohlehydrat oder Lipide enthielten u. wirksam waren. — Der wirksame Stoff findet sich im Filtrat von Bleizucker u. ist fällbar durch Phosphorwolframsäure. Eine Fraktion dieses letzten Nd. enthält die wirksame Substanz, deren Phosphorwolframverb. 19% N enthält. Sie muß also entweder als eine N-Base oder ein Polypeptid angesehen werden. 0,6 g pro Tag genügte, um Erfolg bei perniziöser Anämie herbeizuführen. — Die Ent-

stehung der jungen, unreifen roten Blutkörperchen wird durch diese reinsten Fraktionen angeregt. Dementsprechend wurde beim Hühnerembryopräparat beschleunigtes Zellwachstum gefunden. — Weitere Reinigung des Phosphorwolframnd. mit Ag oder Hg verminderte die Wirksamkeit oder hob sie auf. (Journ. biol. Chemistry 77. 325 bis 358. Boston, Harvard Univ. Inst.) F. MÜLLER.

B. Sjollega, *Zur Blutzuckerfrage. II. Mitt. Größe der Nichtglucosefraktion unter verschiedenen Verhältnissen.* (I. vgl. C. 1927. II. 305.) Bisaccharide, wie Milchzucker u. Maltose werden bei Ggw. von 0,5% Essigsäure durch *Carbo med.* (MERCK) adsorbiert, Glucose nicht. Man schüttelt unter Zusatz von A. (Blutfiltrat nach FOLIN-WU, Zuckerbest.: HAGEDORN-JENSEN. Die Kohle enthält oft schon reduzierende Stoffe!). So wurde Blut von Kühen mit Geburtsparrese, die Milchzucker im Harn haben, Blut von Kühen mit Acetonämie (Hypoglykämie mit 26—41 mg-% Glucose u. 25—37 mg-% anderen Kohlenhydraten) untersucht. Das Blut war mit NaF konserviert. — Mit Toluol aufbewahrt, fehlt die Glykolyse im Blutfiltrat. Ohne Konservierungsmittel nahm im Rinderblut besonders die Glucose ab, so daß die II. u. III. Fraktion dann bis 85% der Gesamtd. betragen. Diese Substanzen sind von Glucose sehr verschieden. — Nach Fasten u. *Phlorrhizin* scheint II. u. III. %ig größer zu werden. (Biochem. Ztschr. 185 [1927]. 355—64. Laborat. f. med. Veterinärchemie Utrecht, Univ.) F. MÜLLER.

E. A. Hafner, *Zur Nomenklatur der Serumweißkörper und der verschiedenen Serumviscositäten.* Die Umbenennung der Begriffe Globuline u. Albumine, wie sie STARLINGER u. HARTL (C. 1925. II. 1548) vorschlagen, ist abzulehnen. Ebenso ist die Neubenennung der Viscositätsfunktionen unzweckmäßig. (Vgl. hierzu auch HAFNER, C. 1925. I. 2168.) (Biochem. Ztschr. 165 [1925]. 29—32. Basel, Univ.) PFLÜCKE.

Michele Bufano und Arturo Masini, *Der Einfluß des Ergotamins auf den Blutzuckergehalt bei Tieren und gesunden Menschen. Seine Verwendung in der Therapie von Diabetes mellitus.* Vf. hat gefunden, daß nach Behandlung mit *Ergotamin* der Blutzuckergeh. sinkt. Er erklärt diese Erscheinung durch die lähmende Wrkg. des *Ergotamins* auf den Nervus sympathicus u. die dadurch bedingte Verminderung der Glykogenolyse in der Leber. — Eine Dauerbehandlung mit *Ergotamin* ist nicht möglich, weil die Patienten über Schmerzen klagen, die bei der Behandlung mit *Insulin* nicht auftreten. Vf. empfiehlt jedoch, das *Ergotamin* von Zeit zu Zeit in Dosen von 0,5 mg zu verabreichen. (Riforma Medica 43 [1927]. Nr. 38. 21 Seiten Sep. Genua, Univ., Inst. f. klin. Med.) WILLSTAEDT.

Renzo Agnoli, *Histamin und Ergotamin vermindern die Harnausscheidung. Histamin verhindert bei subcutaner Injektion schnell u. auf lange Zeit die Harnausscheidung. — Ergotamin* wirkt schon in sehr kleinen Dosen im selben Sinne. Die Stärke der Wrkg. ist von der Menge zugeführten Alkaloids unabhängig. — *Harnstoff* hebt die Wrkg. wieder auf. (Archivio per le Scienze mediche 49 [1927]. Nr. 9. 11 Seiten Sep. Genua, Univ., Pharmakol. Inst.) WILLSTAEDT.

Albert Dalcq, *Die Rolle des Calciums und Kaliums beim Eintritt des Pholadeneis (Barnea candida) in die Reife.* (Vgl. C. 1924. II. 71.) Das Pholadenei kann durch $K + Ca$ in einem aequilibrierten Medium mit der pH des Meerwassers künstlich zur Reife gebracht werden. K u. Ca zeigen einen gewissen Grad von Synergismus. Der Eintritt in die Reife erscheint als mitot. Rk. mit chem. Schwellenwert, die dem „Alles-oder-nichts-Gesetz“ (PÉZARD) gehorcht. (Protoplasma 4. 18—44. Brüssel.) KRÜ.

J. L. St. John, *Wachstum bei synthetischer Kost mit kleinen Na-Mengen.* Die Kost enthielt 0,02—0,07% Na. Wenn Na unter 0,03% lag, war das Wachstum unbefriedigend. Der Abfall begann nach einigen Wochen. Auch das äußere Aussehen der Tiere, die weniger als 0,03% Na bekamen, war deutlich verschlechtert. Sobald Na zugeführt wurde, glichen sich die Störungen aus. (Journ. biol. Chemistry 77. 27—32. Pullman State Coll. of Washington, Agric. Exp. Station. Chem. Dept.) F. MÜ.

Wade H. Brown, *Der Einfluß des Lichts auf das Wachstum und die Ernährung normaler Kaninchen, mit besonderer Beziehung zur Wirkung von Neonlicht.* Unter Mitarbeit von **Marion Howard.** 3 Gruppen von Kaninchen wurden unter verschiedenen Belichtungsbedingungen bei sonst gleicher Ernährung gehalten. Die erste Gruppe von Albinotieren wurde mit Neonlicht einer „Mazdalampe“ dauernd 8 Monate lang belichtet. Im Vergleich zu im Dunkeln gehaltenen Tieren u. solchen bei wechselnder n. Belichtung (Oktober-Mai) zeigten die Lichttiere eine Gewichtszunahme von etwa 46% gegen 17 resp. 15%. In einer zweiten Gruppe von schwarzen Tieren war der Unterschied etwas geringer: 31 zu 18%. In der dritten Gruppe von graubraunen oder

schwarzen Tieren war der Unterschied 33 zu 18%. Interessant ist, daß die Wrkg. des Wechsels von Dunkel u. Belichtung nicht plötzlich eintrat, es mag das mit der Änderung in der Beweglichkeit nach der Belichtung zusammenhängen. — Weiter ist bemerkenswert, daß die Kurve des Blut-Ca genau den Gewichtskurven entsprach. — Lange Zeit fortgesetzte bestimmte Art der Belichtung hat also eine starke Wrkg. auf die Entw. des Kaninchenorganismus. — Die biolog. Wrkg. üben Ultraviolett u. die Strahlen von 3300 Å Wellenlänge aus. Kurze Belichtung bringt andere Bedingungen als langandauernde. Wie obige Zahlen zeigen, hat auch die Farbe der Haare einen Einfluß auf die chron. Lichtwrkg. (Journ. exp. Med. 48. 31—64. Labb. of the ROCKEFELLER Inst.) F. MÜLLER.

Max Grünewald, *Die gesundheitliche Bedeutung des Vitamingehaltes der Nahrung*. Kurze Beschreibung der Ergebnisse der Vitaminforschung. (Milchwirtschaftl. Ztrbl. 57. 206—08. Dortmund.) GROSZFELD.

Th. Birnbacher, *Zur Physiologie des fettlöslichen Vitamins A*. Frauen sind gegen die Mangelkrankheiten infolge Fehlens des fettlöslichen Vitamins u. auch des Vitamins D in der Nahrung im allgemeinen physiolog. viel resistenter als Männer. Die Resistenz ist am größten im gestationsfähigen Alter, wo sie hauptsächlich durch übergroße Belastung des Vitaminstoffwechsels in der Schwangerschaft eine Einbuße erleiden kann. Diese besonders physiolog. Resistenzsteigerung entwickelt sich für die epidem. Mangelhämeralopie zur Zeit der Geschlechtsreife u. bleibt für die Zeit der besten Gestationsfähigkeit erhalten. Im späteren Alter nimmt sie wesentlich ab. Kinder erkranken nicht nur in schwererem Grade (längere Dauer der Hemeralopiestörung, größere Ausbreitung u. Intensität der Xerose der Bindehaut), sondern sie wiesen auch im Gegensatz zu den Erwachsenen in hohem Prozentsatz allgemeine dystroph. Störungen auf. (Münch. med. Wechr. 75. 1114—15. Wien, Kaiser FRANZ JOSEF-Spital.) FRANK.

H. Kreitmair und **Th. Moll**, *Hypervitaminose nach großen Dosen Vitamin D*. Vff. bestreiten nicht die Priorität von PFANNENSTIEL, der bereits früher auf die Entstehung von Hypervitaminose nach Zufuhr von bestrahltem Ergosterin hingewiesen hat. (Münch. med. Wechr. 75. 1113.) FRANK.

W. Völtz und **W. Kirsch**, *Die Wirkung des direkten Sonnenlichtes und der künstlichen Höhensonne auf die Heilung rachitischer Ratten bei direkter Bestrahlung und bei Bestrahlung durch Uviol- und Fensterglas*. Vff. ließen auf rachit. Ratten Sonnenlicht u. künstl. Höhensonne direkt, durch Uviolglas u. durch Fensterglas einwirken. 1. Bei direkter Einw. von Sonnenlicht (10 Tage, täglich 1 Stde.) u. von Höhensonne (10 Tage, täglich 2 Min., 1 Jesionekbrenner der Hanauer Quarzlampen-Ges., Abstand 1,5 m) wurde Heilung erzielt. 2. Bei der gleichen Belichtung durch Uviolglas wurde mit Sonnenlicht keine Heilwrkg. erzielt, da die Einw.-Zeit zu gering war. Mit Höhensonne wurde eine schwächere Heilung erreicht, u. zwar wurde die Wrkg. auf $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{4}$ vermindert. 3. Bei Verwendung von Fensterglas als Filter wurde in keinem Falle eine Heilung erzielt. Vff. sind der Ansicht, daß die Verwendung des Uviolglases oder des Vitaglases im Hinblick auf die geringe Durchlässigkeit für ultraviolette Strahlen bei Rachitis für die landwirtschaftliche Praxis nicht in Betracht kommt. (Fortachr. d. Landwirtschaft. 3. 536—39. Königsberg, Univ.) TRÉNEL.

P. Reyher und **E. Walkhoff**, *Über die toxische Wirkung ultraviolettbestrahlter Milch und anderer Substanzen*. Tierexperimentelle Unters. Durch die Ultraviolettbestrahlung entsteht in den bestrahlten Substanzen kein antirachit. Vitamin, dagegen eine schon in kleinsten Mengen tox. wirkende Substanz, welche zwar rein symptomat. zu einer Ca-Ablagerung am rachit. Knochen führt, aber keineswegs den kausalen Heilfaktor der Rachitis darstellt, um so weniger, als diese Substanz noch höchst bedenkliche schädliche Nebenwrkg. entfaltet. Bei Verfütterung dieser bestrahlten Substanzen, auch von Vigantol in keineswegs übergroßen Mengen, wurden im Tiervers. Ca-Ablagerungen an inneren Organen, z. B. an Herz u. Nieren, neben sonstigen höchst bedenklichen patholog. Erscheinungen nachgewiesen. Die tox. Wrkg. ultraviolettbestrahlter Substanzen machte sich um so rascher u. stürm. geltend, je vitaminärmer die Nahrung der Tiere war, am katastrophalsten bei trächtigen Tieren. Hier sahen Vff. häufig schon nach 5—10-tägiger Verabfolgung bestrahlter Milch neben Skorbutnahrung den Tod eintreten, wobei die mkr. Unters. von Herz, Nieren u. Milz die schwersten patholog.-anatom., auf Zelldeneration beruhenden Veränderungen aufwies. Vitamine sind demnach in stande, den Körper auch gegen tox. Stoffe nicht bakterieller Herkunft widerstandsfähiger zu machen. Es zeigte sich ferner bei den Unters., daß der C-Vitamingehalt der Milch proportional der Menge des vorhandenen O₂, sowie

der Dauer u. Intensität der Bestrahlung durch die Einw. der Ultraviolettstrahlen ver-
nichtet wird. (Münch. med. Wchschr. 75. 1071—73. Berlin-Weißensee, Säuglings-
krankenh., Berlin-Lichterfelde, STUBENRAUCH-Kreiskrankenh.) FRANK.

W. Pfannenstiel, *Weitere Beobachtungen über Wirkungen bestrahlten Ergosterins
im Tierversuch*. Vers. an Kaninchen mit täglicher Verabreichung von *Vigantol*. Selbst
bei der kleinen Dosis von nur 2 Tropfen *Vigantol* per os konnte nicht verhindert werden,
daß sonst n. gefütterte, erwachsene Kaninchen unter den charakterist. Erscheinungen
der Hypervitaminose zugrunde gingen. Künstlich rachit. gemachte Tiere scheinen
durch *Vigantol*-Überdosierungen keinerlei Schädigungen zu erleiden, so daß anzunehmen
ist, daß nur ein Organismus, dessen Vitaminstoffwechsel sich im natürlichen Gleich-
gewicht befindet, auf die Zufuhr des reinen Vitamin D schließlich mit Vergiftungs-
erscheinungen reagiert. Vf. glaubt, auf Grund seiner Tiervers., daß bei ganz gesunden
Kindern u. Erwachsenen die Verabreichung von *Vigantol* nicht nur vollkommen zweck-
los, sondern auch nicht ganz ungefährlich ist. Dem therapeut. Wert des *Vigantols*
bei der Behandlung von Kindern mit rachit. u. von Erwachsenen mit ostomalaz. Er-
krankungsformen wird hierdurch keinerlei Abbruch getan. (Münch. med. Wchschr.
75. 1113—14. Münster, Univ.) FRANK.

J. Aengenendt, *Rachitisbekämpfung im Großen durch Vigantol*. *Vigantol* eignet
sich ganz besonders zur prophylakt. Bekämpfung der Rachitis, die durch bestrahlte
Milch u. künstliche Höhensonne nur unvollkommen durchzuführen ist. (Münch. med.
Wchschr. 75. 1112—13. Bonn, Univ.) FRANK.

Otto Rosenheim und **Thomas Arthur Webster**, *Über die antirachitische Wirkung
bestrahlten Sägemehles*. Vff. prüfen die Unters. von HUME u. SMITH (C. 1926. II.
2079) nach u. glauben, daß das vermehrte Wachstum rachit. Ratten durch das den
Tieren verabfolgte bestrahlte Sägemehl bedingt ist. Ionisation der bestrahlten Luft,
sekundäre Strahlenwrkgg. oder flüchtige Peroxyde spielen keine Rolle. (Biochemical
Journ. 20 [1926]. 1340—41. Hampstead, Inst. med. res.) PFLÜCKE.

Ludwig Pincussen und **Dorothee Jacoby**, *Über Veränderungen des Stoffwechsels
unter Bestrahlung*. III. *Veränderungen im Kohlehydratstoffwechsel*. Im Blut nimmt
unter Bestrahlung die Glykolyse zu (vgl. C. 1927. I. 1612). Die Abnahme des Zuckers
geht umgekehrt proportional mit Erhöhung der Milchsäure einher. Diese Reagenzglas-
verss. wurden durch Bestrahlungen von Gesamttieren — Kaninchen — mit an-
schließender Unters. der einzelnen Organe ergänzt. Die Milchsäure im Gesamtblut
nimmt unter dem Einfluß der Bestrahlung um 20—30% ab. Dies zeigt sich jedoch
nur bei Unters. unmittelbar nach der Bestrahlung. Bleibt zwischen Bestrahlung u.
Unters. ein Tag, so ist kein Unterschied mehr vorhanden. Im Gegensatz hierzu steht
das Verh. der Milchsäure im Blutsrum. Hier nehmen die Werte für diese Säure nach
Bestrahlung sehr erheblich zu. Demnach wandert durch die Bestrahlung die gesamte
oder fast die gesamte Milchsäure aus den Blutkörperchen ins Serum. Es findet also
eine Steigerung der Permeabilität der Blutkörperchen statt. Die Blutzuckermenge
bei unbelichteten Tieren ist 0,077%₀, bei belichteten 0,084%₀, also ca. 10% höher.
Demnach steht einer Abnahme der Milchsäure eine Zunahme des Zuckers gegenüber.
(Biochem. Ztschr. 195. 449—56. Berlin, Krankenhaus Urban.) REWALD.

Eisuke Ishikawa, *Beiträge zum Studium des Stoffwechsels der Placenta*. I. Digeriert
man bei absol. Sterilität Kaninchenplacenten sowie Extrakte daraus im Brutschrank,
so tritt sowohl bei aeroben wie anaeroben Bedingungen eine Vermehrung der redu-
zierenden Stoffe ein (Glykogenolyse). Traubenzucker hat hierauf keinen Einfluß.
Zusatz von Lävulose oder Dioxyceton beschleunigt u. verstärkt die Glykogenolyse.
Unter aeroben Verhältnissen wird meistens eine Abnahme der Milchsäure beobachtet,
die aber später ins Gegenteil umschlagen kann. Bei anaeroben Verhältnissen wird nie
ein Milchsäureverlust beobachtet. Zusatz von Glucose oder Lävulose beeinflusst die
Milchsäurebgd. nicht. (Biochem. Ztschr. 195. 469—74. Wien, Univ.) REWALD.

Th. v. Fellenberg, *Untersuchungen über den Jodstoffwechsel*. III. (II. Mitt.
C. 1928. I. 1300.) Es wurde der Jodstoffwechsel von Bewohnern des Sognefjord
(Norwegen), einer kropffreien Gegend, untersucht. Die Versuchsergebnisse sind im
Original einzusehen. (Biochem. Ztschr. 184 [1927]. 85—89. Schweiz. Gesundheits-
amt.) PFLÜCKE.

W. H. Stefko, *Über die Rolle des Fettes im menschlichen Organismus (beim Hungern
und bei Tuberkulose)*. Die Jodzahlen der Fette beim Menschen schwanken je nach dem
Alter u. dem Gewebe. Subcutanes Gewebefett zeigte bei Kindern von 11 Jahren eine
J-Z. von 44, bei Erwachsenen stieg sie bis auf 63,48. Das Fett der Leber, des Herzens

u. der Nieren gibt noch viel höhere Zahlen. Bei verschiedenen Erkrankungen verändern sich diese Zahlen bedeutend. Beim Hungern verschwindet das Fett beim männlichen Geschlecht schneller als beim weiblichen, daher die größere Stabilität der Frauen gegen Krankheiten. Beim Hungern nimmt das Fett häufig eine ockerrote Farbe an, die auf Bldg. von Lipochrom zurückzuführen ist. Beim Hungern nimmt die HÜBELSCHE J-Z. für die inneren Organe ab, sie nähert sich der des peripheren Fettes. Es tritt scheinbar eine Wanderung des äußeren Fettes nach dem Inneren ein. Die Abnahme der J-Z. bei Tuberkulose weist auf eine allgemeine Abnahme der ungesätt. Fettsäuren hin; dies ist bei Tuberkulose ein ungünstiges Zeichen. Die Verarmung des Organismus an Fetten, insbesondere an Oleinsäure ist ein Ausdruck der Stabilitätsabnahme des Körpers im Kampf gegen die Tuberkulose. (Biochem. Ztschr. 195. 396—402. Moskau, Staatsinst. f. Tuberkuloseforsch.) REWALD.

Bonifaz Flaschenträger, *Betrachtungen über die Zuckerbildung aus Fett. Beiträge zur Kenntnis des Fettstoffwechsels.* 10. Mitt. (9. vgl. MAUCKE u. SERBESCU, C. 1928. I. 1060.) Allgemeine Erörterung des Problems. Vf. nimmt an, daß die Muskelenergie unmittelbar aus der Spaltung von Zucker in Milchsäure erfolgt, die Energie zur Resynthese der Milchsäure aber aus der Verbrennung von Fetten geschöpft wird, wobei das Fett in den peripheren Organen selbst dehydriert u. verbraucht werden soll. Es findet danach also keine Zuckerbdg. aus dem C der Fette statt, sondern nur eine Rückbdg. des Zuckers mit Hilfe des H der Fette. Daß der isolierte Muskel kein Fett verbraucht, soll auf der unterbrochenen Korrelation mit anderen Organen (wahrscheinlich Leber) beruhen. (Ber. Sächs. Ges. Wiss., math.-physikal. Kl. 79. 158—71. Leipzig, Physiol.-chem. Inst. d. Univ.) LOHMANN.

Charles M. Wilhelmj und **Jesse L. Bollman**, *Die spezifisch-dynamische Wirkung und die Stickstoffausscheidung nach intravenöser Zufuhr verschiedener Aminosäuren.* Nach intravenöser Injektion von Alanin, Glykokoll u. Phenylalanin stieg die Wärmebdg. sofort, noch während der Injektion, u. dauerte in den ersten beiden Fällen bis zu 9 Stdn., bevor der Grundwert wieder erreicht war. Der respirator. Quotient nimmt gleichzeitig zu. — Die Beziehung zwischen spezif.-dynam. Wrkg. u. Aminosäurezufuhr läßt sich in verschiedener Form ausdrücken. Am einfachsten ist sie auszudrücken in den Extracalorien, die durch jedes Millimol von desamidierter Aminosäure abgeleitet werden. Dann steht die spezif.-dynam. Wrkg. von Alanin, Glykokoll u. Phenylalanin ungefähr im Verhältnis von 1:1,3:2. Wenn die Aminosäure in racem. Form injiziert wurde, erschienen nur 50% des N im Harn als Harnstoff-N-Überschuß. Dies erklärt sich so, daß nur eine Komponente ganz u. daneben eine gewisse verschieden große Menge der anderen desamidiert wird. (Journ. biol. Chemistry 77. 127—49. Rochester, Mayo Clinic and Foundation. Lab. of Clin. Metab.) F. MÜLLER.

William C. Rose, **Ruth H. Ellis** und **Oscar C. Helming**, *Die Umwandlung von Kreatin in Kreatinin durch den männlichen und weiblichen menschlichen Organismus.* Männer u. Frauen verwandeln Kreatin in Kreatinin in gleichem Umfange. $\frac{1}{3}$ des zurückgehaltenen Kreatins konnte als Kreatinin wiedergefunden werden. — Kreatin wird in verschiedener Weise im Stoffwechsel verändert. — Die Kreatinausscheidung nach Kreatineinnahme per os ist bei der Frau größer als beim Manne. Sie hält also anscheinend Kreatin weniger stark zurück als der Mann. Möglicherweise fehlt auch die Möglichkeit, Kreatin umzuwandeln, ohne daß Kreatinin daraus wird. (Journ. biol. Chemistry 77. 171—84. Urbana, Univ. of Illinois, Physiol. chem. Dept.) F. MÜ.

Noboru Ariyama, *Untersuchungen über Glyoxalverbindungen.* Wenn man Gewebsextrakte wie Muskel oder Leber 1 Tag unter Toluol bei 37° hält, dann Hexosephosphat zusetzt u. einen weiteren Tag bei 37° stehen läßt, bildet sich ein Stoff, dessen Rkk. Methylglyoxal entsprechen. Die Identität wurde festgestellt durch den F. der p-Nitrophenyldihydrasinverb. Auch das Verh. gegen starkes Alkali u. Glyoxalase entspricht dem des Methylglyoxals. — Die maximale Ausbeute aus Hexosephosphat betrug ungefähr 10% der Theorie. Es scheint, daß die fermentative Wrkg. der Glyoxalase der Gewebe bei 37° zerstört wird, daß aus Hexosephosphat u. durch ein widerstandsfähigeres Ferment Methylglyoxal gebildet wird. — Alles spricht dafür, daß Methylglyoxal ein Zwischenprod. bei der Milchsäurebdg. ist. (Journ. biol. Chemistry 77. 359—404. St. Louis, Washington Univ. School of Med.) F. MÜLLER.

Samuel L. Diack und **Howard B. Lewis**, *Untersuchungen über die Synthese der Hippursäure im tierischen Organismus. VII. Ein Vergleich der Hippursäureausscheidung nach Einnahme von Na-Benzoesäure, Benzylalkohol und Benzylestern der Bernsteinsäure.* Nach Eingabe per os ist bei Kaninchen die Geschwindigkeit der

Hippursäureausscheidung durch die Nieren bei Benzylalkohol nur wenig geringer als bei benzoesaurem Na. Der erste wird also sehr schnell in Benzoensäure verwandelt. Nach Gabe von Monobenzylbernsteinsäureester wird in den ersten Stdn. nach der Eingabe mehr Hippursäure ausgeschieden, als wenn der entsprechende Dibenzylester gegeben ist, dagegen war in diesem Falle die 24-Stdn.-Menge verringert. Das zeigt, daß der Monobenzylester im Körper hydrolysiert wird, was außerhalb des Körpers durch Fermente nicht bewirkt wird. (Journ. biol. Chemistry 77. 89—95. Ann Arbor, Univ. of Michigan, Physiol. Chem. Lab.) F. MÜLLER.

Ladislaus Kajdi, *Tierische Colorimetrie*. VII. Mitt. *Über den Einfluß des Hämatorporphyrins auf Körpertemperatur und Energieumsatz*. (VI. vgl. ASZÓDI, C. 1926. I. 718.) Durch Hämatorporphyrin, weißen Ratten in 1%ig. Na₂CO₃-Lsg. subcutan injiziert, wird Körpertemp. u. Energieumsatz gesteigert. (Biochem. Ztschr. 170 [1926]. 201—13. Budapest, Univ.) PFLÜCKE.

L. Jendrassik und L. Antal, *Beiträge zu einer Pharmakologie der Konzentrationsänderungen*. IV. Mitt. *Über Anionenwirkungen*. (III. vgl. C. 1926. I. 1229.) Am Kaninchendarm wirken die Anionen Br, J, SO₄, NO₂, NO₃, SCN, F, Citrat, Oxalat, HCO₃, CO₂ u. HPO₄ als Na-Salze qualitativ gleichsinnig. Konz.-Steigerung folgt vorübergehende Erregung, bei Konz.-Abnahme vorübergehende Lähmung. NaCl ist am besten durch NaNO₃ u. NaNO₂ ersetzbar. Veränderungen in der Cl- oder Na-Konz. können die obigen Wrkgg. nicht erklären, so daß eine spezif. Anionenwrkg. angenommen wird. Ca-Abnahme durch Oxalat, Citrat usw. erklärt die Anionenwrkgg. auch nicht, da bei hohem Mg-Geh. die gleichen Erscheinungen auftreten. Veränderungen der [H⁺] oder des Bicarbonatgeh. führt zu Potentialwrkgg. (Biochem. Ztschr. 171. [1926]. 296—306. Budapest, Univ.) PFLÜCKE.

L. Jendrassik und H. Tangl, *Beiträge zu einer Pharmakologie der Konzentrationsänderungen*. V. Mitt. *Potentialwirkungen einiger Alkohole und Aldehyde*. (IV. vgl. vorst. Ref.) Am überlebenden Kaninchendarm zeigen Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butyl-, Isoamylalkohol, Glycerin, Formaldehyd, Acetaldehyd u. Aceton ausgeprägte Potentialwrkgg. (Biochem. Ztschr. 173. [1926]. 393—98. Budapest, Univ. Physiol. Inst.) PFLÜ.

Italo Simon, *Chemische und pharmakologische Untersuchungen über Gemische von Natriumhalogeniden und Strychninsalzen*. Vf. hat schon früher festgestellt, daß beim Versetzen von Lsgg. von Strychninchlorhydrat mit Lsgg. von NaCl in bestimmten Verhältnissen Ndd. entstehen. LESNÉ u. RICHTER (Arch. internationale de Pharmacodynamie et de Thérapie 12 [1901]. 327), sowie NOBECOURT (Compt. rend. Soc. Biologie A. 56 [1904]. II. 333) haben bemerkt, daß man die Giftigkeit von Strychnin in vivo durch Einspritzung von NaCl bedeutend herabsetzen kann. Vf. untersucht nun die Ursache dieser Erscheinungen. Er stellt auf verschiedenen Wegen (analyt., kryoskop., durch Best. der Leitfähigkeit) fest, daß die Bldg. einer Komplexverb. aus Strychnin- u. Na-Salz nicht in Frage kommt, sondern daß die Löslichkeit der Strychninsalze bei Ggw. von Na-Halogenid herabgesetzt wird. — Es wird dann noch die Wrkg. anderer Halogenide des Na untersucht. Verss. mit NaF wurden wegen dessen eigener Giftigkeit nicht unternommen. NaJ gab bereits in weit geringerer Menge als NaCl einen Nd. mit Strychninsalz, doch zeigte es im Tiervers. die geringste Gegenwrkg. Die größte antitox. Wirksamkeit gegen Strychnin zeigte das NaBr. (Arch. Internat. de Pharmacodynamie et de Thérapie 33 [1927]. 61—72. Sep. Pavia, Univ., Exp.-Pharmakol. Inst.) WILLSTAEDT.

Gustav Günther, *Pharmakologisches über das Causyth*. Verss. an Tieren. Causyth ist ein Cyclohexatrienpyridinsulfonsäure-Pyrazol-Deriv. von der Formel C₂₂H₂₃N₄O₅S. Die kleinste tox. Dosis für die Maus betrug 6,5 g subcutan pro kg Körpergewicht, Hunde zeigten eine größere Empfindlichkeit. In sehr großen Mengen wirkt Causyth als Krampfgift. Mittlere Dosen haben keinen merklichen Einfluß auf Blutdruck u. Pulsfrequenz, nach großen Gaben tritt bei beiden eine Steigerung ein. Für Kaninchen ergab sich eine Steigerung der Gallensekretion auf das 3—4-fache der Norm, die aufgefangene Galle war in der ersten Stunde frei von Causyth, später konnte dieses durch seine Fluorescenz nachgewiesen werden. Vf. konnte im Selbstvers. zeigen, daß nach Zufuhr von Causyth eine bedeutend stärkere Harnsäureausscheidung einsetzte. (Wien. med. Wchschr. 78. 687. Wien.) FRANK.

Leopold G. Dittel, *Über Somnifen*. Klin. Bericht über günstige Erfahrungen mit Somnifen. (Wien. med. Wchschr. 78. 848—49. Kairo, Hospital Abbas.) FRANK.

W. Sigwart, *Erfahrungen bei intravenösen Narkosen mit Pernecton*. Im Gegensatz zu HIRSCH (vgl. C. 1928. II. 74) bezeichnet Vf. auf Grund seiner Erfahrung an

mehreren hundertern von Narkosen die *Pernocton*-Äthernarkose als die Idealnarkose. (Münch. med. Wchschr. 75. 1168. Frankfurt a. M., Hospit. zum Heiligen Geist.) FRANK.

H. Hillebrand, *Erfahrungen mit intravenösen Narkosen mit Pernocton*. Erwiderung auf die Arbeit von HIRSCH (vgl. C. 1928. II. 74). (Münch. med. Wchschr. 75. 1078. Aachen, Städt. Krankenh.) FRANK.

Karl Grewing, *Zur Rektalnarkose mit Avertin (E 107)*. Vf. äußert sich günstig über seine Erfahrungen bei Narkosen mit *Avertin*, die bei vorsichtiger Dosierung ebenso gefahrlos sind wie andere Narkosen. (Münch. med. Wchschr. 75. 1166—67. Villingen, FRIEDRICH-Krankenh.) FRANK.

Josef Riese, *Intramuskuläre Verabreichung hoher Staphylo-Yatrendosen bei lokalen Staphylokokkenerkrankungen*. Klin. Bericht über Verss. mit *Staphylo-Yatren*. (Wien. med. Wchschr. 78. 849—51. Wien, Krankenh. d. barmherzigen Brüder.) FRANK.

G. Deusch und A. Liepelt, *Die Hautcapillaren beim arteriellen Hochdruck und ihre Beeinflussung durch Nitrite*. Vff. konnten bei der Prüfung von *Nitroskleran* (Herst. TOSSE, Hamburg) bei Gesunden u. auch bei Hypertonikern gleichzeitig mit der Blutdrucksenkung eine Erweiterung der Capillaren beobachten, die mit dem Blutdruckanstieg wieder zurückging. Die Strömung in den Nagelrandcapillaren ist kontinuierlich u. beschleunigt. Der Angriffspunkt der Nitritwrkg. liegt in den kleinen Arterien u. Arteriolen, die Erweiterung der Capillaren wird vermutlich von den Arteriolen her reflektor. ausgelöst. (Dtsch. Arch. klin. Med. 160. 207—11. Rostock, Univ.) FRANK.

H. O. Behrens, *Rhodan als blutdrucksenkendes Mittel*. Bei Anwendung von Rhodapurin, das nach der Angabe der Firma (Chemisch-Pharmazeutischen A.-G. Bad Homburg) eine Komplexverb. des Rhodanammoniums mit Trimethylxanthin (Coffein) sein soll, in 9 Fällen von Hypertonie, bei denen keine Herz- oder Nierenschädigung vorhanden war, gelang es in keinem Falle, den Blutdruck über längere Zeit hinaus zu senken; ebenso besserten sich die subjektiven Beschwerden nicht. (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 181. 255—61. Gießen, Med. Universitätsklinik.) MAHN.

J. T. Halsey, Chapman Reynolds und S. N. Blackberg, *Schlagvolumen unter dem Einfluß von Ephedrin, Homocamphin, Chinidin, Chinin, Chloral und Chloroform*. (Proc. of the Soc. for experimental. Biol. and Med. 24. [1927]. 870—71. Sep. — C. 1928. I. 3091.) F. MÜLLER.

E. Gaujoux und G. Stodel, *Einwirkung des Acetylaminooxyphenylarsinats des Diäthylaminoäthanol auf das Nagana und auf das Recurrensfieber der Mäuse (Spirochäte von Dutton)*. Diese Verb. erwies sich als heilend bei Nagana der Mäuse bei Dosen von 0,009 cem bis 0,011 cem, d. h. bei 0,00045—0,00055 g Arsen, bei der Spirochäte Dutton waren die Ziffern 0,01 cem oder 0,0005 g Arsen. (Compt. rend. Soc. Biologie 97 [1927]. 1681—83. Physiol. Lab. d. Sorbonne u. Lab. Clin.) REWALD.

Walter Marschner, *Die Gefährlichkeit des Quecksilbers und der Amalgamzahnfüllungen*. Vf. warnt, anlehnend an STOCKS Veröffentlichungen, vor der Verwendung von Hg u. Amalgam in der Medizin, da schon $\frac{1}{1000}$ bis $\frac{1}{100}$ mg Hg pro l Harn Störungen im Organismus hervorrufen. Für Zahnfüllungen wird Kupferamalgam völlig abgelehnt, u. Silberamalgam nur aus Mangel an vollwertigem Ersatz zugelassen. (Umschau 32. 591—92. Die Umschau in Wissenschaft u. Technik.) MEINHARD.

J. Drost, *Ein Fall von Vergiftung durch Kieselfluorwasserstoffsäure*. Vf. berichtet über eine tödlich verlaufene Vergiftung nach dem Genuß einer 21,76%ig. Kieselfluorwasserstoffsäure. (Pharmaz. Zentralhalle 69. 385—86. Kiel, Nahrungs- u. Unt.-Amt.) L. JOSEPHY.

Johannes Fuld, *Über Thalliumvergiftung beim Kinde*. Klin. Bericht über schwere Vergiftungserscheinungen bei einem 12-jähr. Knaben, der gegen Mikrosporie 3 Tabletten *Thallium Depilatorium* KAHLBAUM zu je 0,1 g auf einmal gereicht bekommen hatte. Die übliche Tl.-Dosis war bei dem Alter u. dem Längenwachstum des gesunden Knaben nicht überschritten. Dieser Fall, der nach längerer Zeit in Heilung überging, zeigt, daß die therapeut. Dosis des Tl nicht nur bei Erwachsenen, sondern auch bei Kindern, besonders solchen, die vor der sichtbaren Geschlechtsreife stehen, gleichzeitig tox. Dosis sein kann. Es ist anzuempfehlen, daß in unseren Breiten Tl, besonders solange kein sicher wirkendes Antidot bekannt ist, nur bis zum 10. Lebensjahre als Depilatorium gegeben wird. (Münch. med. Wchschr. 75. 1124—27. München.) FRANK.

Georg Stiefler, *Epilepsie nach Benzinvergiftung*. Bericht über einen Vergiftungsfall bei einem Manne, hervorgerufen durch Benzindämpfe anlässlich der Entleerung eines 4 m tiefen Schachtes. Nach Abklingen der akuten Krankheitserscheinungen

stellte sich ein dauernder typ. epilept. Zustand ein. (Wien. med. Wchschr. 78. 938—40. Linz, Spital d. Barmherzigen Brüder.)
FRANK.

Arthur R. Cushny, Text-book of pharmacology and therapeutics. 9th ed., rev. by C. W. Edmunds and J. A. Gunn. London: J. & A. Churchill 1928. (744 S.) 8°. 24 s. net. [russ.] N. Krawkow, Grundzüge der Pharmakologie. 12. Aufl. Tl. I. Moskau und Leningrad: Staatsverlag 1928. (387 S.) Rbl. 5.—

Die Anwendung des Salvarsans zur Behandlung der Syphilis und die dabei beobachteten Schädigungen der Gesundheit während der Jahre 1923/1925. Berlin: R. Schoetz 1928. (IV, 34 S.) gr. 8°. = Veröffentlichungen aus d. Gebiete d. Medizinalverwaltg. Bd. 27, H. 1. <Der ganzen Sammlg. H. 245.> nn. M. 1.80.

F. Pharmazie. Desinfektion.

Warren R. Dawson, *Die Mumie als Arzneimittel*. Geschichtliches über die Verwendung von Mumien u. Mumienbalsam als Arzneimittel. (Pharmac. Journ. 120. 518—20.)
L. JOSEPHY.

Ludwig Kroeber, *Studienergebnisse einer Reihe von Fluidextrakten aus heimischen Arzneipflanzen*. (Vgl. C. 1928. I. 2270.) *Extractum Stipites Cerasorum fluidum* (Weichselstielfluidextrakt). Angabe der Konstanten, Beschaffenheit u. Rkk. des Extraktes. — Vork. u. Verwendung von Prunus cerasus. Angaben von besonderen Inhaltsstoffen fehlen in der Literatur. Die therapeut. Wrkg. wird auf dem Geh. an Gerbstoffen beruhen. — *Extractum Anagallidis arvensis fluidum* (Ackergauchheilfluidextrakt). Angabe der Konstanten u. Rkk. des Extraktes, der bei der Aufbewahrung erstarrt u. durch Einstellen in w. W. zum Teil wieder verflüssigt werden kann. Reich an Saponin. Ein Tropfen des 1 : 4 verd. Fluidextraktes ergibt mit einer Aufschwemmung von gewaschenen Menschenblutkörperchen in physiol. NaCl-Lsg. eine fast auf der Stelle eintretende komplette Hämolyse. Für die gelagerte Droge wurde nach BRANDT-KOFLER bei gleicher Blutart der hämolyt. Titer mit 58 823, für frische, schnell getrocknete Droge mit 69 930 bzw. 71 428 bestimmt. — Vork., Beschaffenheit u. therapeut. Verwendung von Anagallis arvensis. — Anagallis coerulea besitzt weniger Gerbstoffe als A. arvensis u. wirkt (abgesehen vom Samen) stärker hämolyt. (Pharmaz. Zentralhalle 69. 357—58. 386—89. München-Schwabing.)
L. JOSEPHY.

P. Bohrisch, *Ist Phosphor-Lebertran-Emulsion haltbar?* Beste Darst. von Phosphorlebertranemulsion aus Lebertranemulsion u. konz. Phosphoröl u. Zusatz eines Konservierungsmittels. Der P-Geh. bleibt jedoch nur kurze Zeit konstant; nach 4—6 Wochen läßt sich freier P kaum noch nachweisen. Es ist also nicht ratsam. Phosphorlebertranemulsion im großen herzustellen. Die Prüfung auf P führte Vf. nach einem eigenen Verf. aus, das darauf beruht, daß aus dem Grad der Färbung, die bei Erhitzen von Phosphorlebertranemulsion mit einem mit AgNO₃-Lsg. befeuchteten, am Korken befestigten Filtrierpapierstreifen auf diesem entsteht, der %o-Geh. an freiem P ermittelt wird. (Pharmaz. Ztg. 73. 778—79. Dresden.)
L. JOS.

C. Hahmann, *Über einige Kraut-, Blatt- und Blütendrogen, ihre Verfälschungen und Verwechslungen im Jahre 1927*. (Über Unters. aus früheren Jahren vgl. C. 1928. I. 1067.) Besprechung der Krautdrogen: *Sideritis Sipylea* Boiss., *Reiherschmabel*, *Gottesgnadenkraut*, *Wintergrün*, *Tausendgüldenkraut*, *Gundelrebenkraut*, *Duboisia Hopwoodii*, der Blattdrogen: *Bilsenkrautblätter*, *Digitalisblätter* u. *Orthosiphon stamineus* Beuth. u. der Blütendrogen: *Flores Cinae*, *Flores Chamomillae* u. *Flores Pyrethri* u. ihrer Verfälschungen u. Verwechslungen. (Apoth.-Ztg. 43. 697—700. 715. Hamburg, Inst. f. angew. Botanik.)
L. JOSEPHY.

—, *Folia orthosiphonis* — *Indischer Nierentee*. Beschreibung u. Angabe der charakterist. Merkmale der Droge *Folia orthosiphonis* (von der Labiate *Orthosiphon stamineus* Beuth.) nach Berichten von PEYER u. LIEBISCH. (Schweiz. Apoth.-Ztg. 66. 331—33.)
L. JOSEPHY.

F. Zernik, *Neue Arzneimittel und pharmazeutische Spezialitäten im I. Vierteljahr 1928*. *Lavasan* (Lavasan-Präparate-Vertriebsgesellschaft, München). Wirksamer Bestandteil: in wasserlösliche Form gebrachtes Chlorthymol. Bernsteinengelbe, alkal. Fl., frei von Seife. (Vgl. dagegen Baktol. C. 1926. II. 791). Anwendung in 1%ig. Lsg. als Desinfektionsmittel. Handelsformen: Fl., Tabletten u. Kapseln zu 1 g. *Lavasan B*: billigeres Präparat zur Großdesinfektion. — *Curandra* (Salvandra G. m. b. H., Berlin-Halensee): anscheinend chloraminhaltige Creme-Sorten: „masculinum“ u. „femininum“. Bei foetid-sept. u. nicht virulentem Ausfluß.

— *Lactin-Präparate* (Byk-Guldenwerke A. G., Berlin): enthalten alle Lactinium (C. 1926. I. 2602): *Globulactin*: Glycerin-Gelatinekugeln zur vaginalen Behandlung. *Globulactin purissimum* enthält nur Lactinium, *Globulactin compositum* außerdem noch J u. KJ, *Globulactin compositum cum Anaesthetico* dazu noch weiter Holopon u. Belladonna. *Argentum-Globulactin*: Lactinium u. Argentum proteicum. *Tampolactin* enthält die gleichen wirksamen Bestandteile wie Globulactin in Glycerin gelöst. *Tampolactin compositum c. Anaesthetico* fehlt wegen der unsicheren Dosierbarkeit. Zur Tamponbehandlung. *Bololactin*: Lactinium, Bolus, Talkum. Zur Trockenbehandlung. *Stylo-lactin*: Gelatine-Urethralstäbchen: *Styloactin purissimum* nur mit Lactinium, *Argentum Styloactin* außerdem mit Argentum proteicum. — *Helmacet, Dungs Wurmkonfekt* (ALBERT C. DUNG, Freiburg i. Br.) enthält Doppelverb. von essigsäurem u. oxynaphthoesaurem Al (unl. in saurem, l. in alkal. Medium). Innerlich gegen Oxyuriasis. — *Papilan* (Norgine A. G., Außig, Vertrieb durch SCHERINGS Grüne Apotheke, Berlin N): 2 getrennte Fll., die bei gleichzeitigem Aufspritzen auf die Kopfhaut kolloidalen S freiwerden lassen. Gegen Seborrhoe. — *Fluidosan-Schwitzbad* (Fluidosanafabrik, Berlin N): Schaumbad unbekannter Zus.. — *Mulleinol* (Dr. MADAUS u. Co., Radeburg): „Succus fermentatus e floribus Verbasci thapsiformis“. An Stelle von Borglycerin bei Ohrenleiden. *Vasal*: neuer Name für Vesipyrin (Acetylsalol). — *Cafaspin* (I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Leverkusen): Tabletten aus je 0,5 g Aspirin u. 0,05 g Coffein. — *Nervanon* (A. HÖLSCHER, Heidelberg): „Natriumoxydimethylchinicindihyalmalonylcarbamid“, wohl Gemisch aus Antipyrin u. Natrium diäthylbarbituricum. Antipyreticum u. Antineuralgicum. — *Novonal* (I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Höchst a. M.): Diäthylallylacetamid, Schlafmittel. — *Pneumitren Rohl*: Geloduratkapseln zu 0,3 g, enthaltend Mischung von 1,5 Tln. Kreosotal, je 0,2 Tln. Perubalsam u. Ichthyol, 0,01 Tln. Campher, 0,02 Tln. Pfefferminzöl u. 0,3 Sternanisöl. Anwendung bei Bronchitis, Bronchopneumonie, Schnupfen usw. — *Asthmeudin* (Chem. Fabr. Progreda, Köln): Eucalyptus, Menthol, Campher u. a. pflanzliche Stoffe. Gegen Asthma u. Bronchitis. — *Indisches Chaulmugrafett* nach Prof. KUHN (Dr. CHR. BRUNNENGRÄBER, Chem. Fabrik G. m. b. H., Schwaan i. M.): gereinigtes Chaulmugraöl, dessen ungesätt. Bindungen mit J abgesätt. sind, im Gemisch mit Vollmilchpulver, Hefe u. Zucker. Gelblichweißes Pulver. Gegen Lepra u. Tuberkulose. Auch als *Chaulmugrafettsalbe*. — *Jod-Biozyme* (VIAL u. UELMANN, Frankfurt a. M.): Hefe mit J in organ. Bindung (größtenteils an Nucleine, dann an Nucleinsäuren u. Albumine). Resorption des J wahrscheinlich in Form komplexer organ. Verb. Ausscheidung sehr langsam, daher zur Anlegung eines Joddepots. — *Brufabasen mit Jod* (Dr. CHR. BRUNNENGRÄBER, Chem. Fabrik G. m. b. H., Schwaan i. M.) enthält neben den Brufabasen mit J abgesätt. Na-Silicat. Bei Arteriosklerose, Gicht, Tuberkulose usw. — *Diufortan* (Chem. Fabr. A. JAFFÉ, Berlin O 27): Jodcalcium-Theobrominverb. der Zus.: $(C_7H_8N_4O_2)_2Ca(OH)_2 + CaJ_2$. Diureticum bei stenocard. u. ähnlichen Zuständen. — *Moloidtabletten* (vgl. C. 1928. II. 76) bestehen aus Nitroglycerin, Erythroltetranitrat u. Mannithexanitrat. Quantitative Zus. nicht angegeben. — *Cardiagen* (HOMMELS chem. Werke u. Handelsges. m. b. H.): titriertes konz. Digitalisinfus. 1 cem = 20 FD. — *Ferrostabil* (Pharm. chem. Werke NORGINE A. G., Prag): chem. reines $FeCl_2$ mit stabilisierenden Zusätzen. Tabletten u. Suppositorien. — *Mangalbin* (GEDEON RICHTER, Budapest): Tabletten mit Manganeisweiß. Blutbildendes Mittel. Auch *Mangalbin mit Arsen*. — *Tonopleon* (Dr. G. HENNING, Berlin-Tempelhof): Uterotonicum für die Nachgeburtsperiode. Ampullen (1 cem) mit Lsg. von Quebrachin, Ephedrin verum u. Strychnin. — *Methyrin* (Chem. Fabr. Synergon, G. m. b. H., Frankfurt a. M.): Tabletten aus 0,01 g Papaverin-Yohimbintartrat (= *Dynambin*) u. Amidophenazon. Gegen funktionelle Menstruationsstörungen. — *Fruax* (Dr. JVO DEIGLMAYR A. G., München): Emulsion aus 67% Paraffin. liquid. u. 30% Quittengelee. Abführmittel. — *Nateina Llopiis* (span. Präp.). Gelbbraune Tabletten, die die Vitamine A, B, C, D, Ca-Phosphat u. Milchzucker enthalten. Speziell gegen Bluterkrankheit (Hämophilie). — *Dinutron* (Sanabo Chinoïn A. G., Wien): Salbe aus Eiweiß, Fett, Zucker, Vitaminen zur percutanen Ernährung. — *Carnolactin* (Kibo G. m. b. H., Frankfurt a. M.): anscheinend ultraviolett bestrahlte Mischung aus Rindfleischextrakt u. Vollmilch. Antirhachiticum. — *Weizenkeime* (Chem. Fabr. Dr. CHR. BRUNNENGRÄBER, Schwaan i. M.), getrocknet u. gepulvert dienen zur Unterstützung der Leberdiät bei perniciosöser Anämie. Nicht haltbar, wohl aber in Mischung mit Hefeextrakt u. Vollmilchpulver als *Weizenkeime mit Vitamin B*. — *Soluga* (Nordmark-Werke

A. G. f. a n g e w. C h e m., Hamburg): Roborans u. Diäteticum aus Pflanzenkeimen, aus Ergosterin durch Bestrahlung erhaltenen Vitamin D (Original: B), Lebereextrakt, Trockenhefe, 25% Pflanzenlipoiden, Ca u. Fe^{II}-Verbb. — *Panhormone* (Dr. G. HENNING, Berlin-Tempelhof): schlachthoffrische, im Vakuum getrocknete tier. Drüsen in Lamellen oder Pulverform. *Ovarien-Panhormon*: in Ampullen, 1 ccm = 20 ME. — *Euphakin* nach Prof. Dr. SIEGRIST, Bern (Chem. Fabr. Dr. JOACHIM WIERNIK u. Co., A. G., Berlin-Waidmannslust): Extrakt aus verschiedenen, nicht näher bezeichneten endokrinen Drüsen zur prophylakt. Behandlung des Altersstarrs. (Südttsch. Apoth.-Ztg. 68. 410—12. 417—18.) HARMS.

P. S., *Neue Arzneimittel, Spezialitäten und Vorschriften. Adovern „Roche“* (HOFMANN-LA ROCHE u. Co., Basel): physiolog. standardisierte herzakt. Glykoside von Adonis vernalis. Abpackungen als Tropfen (15 ccm) u. Körner (60 Stück). — *Asthmasan-Zäpfchen* (RUDOLF REISS, Rheumasan-u. Lenicetfabrik, Berlin NW 87): hier für *Asthma-Zäpfchen* (vgl. C. 1928. II. 76). — *Banisterin*: Rauschgift aus Banisteria Caapi (Malpighiaceae). Bei Gehirngrippe in Dosen von 0,02—0,07 g. Auch bei Lahmungs Zuständen. — *Cinerarmarin* (Dr. MADAU u. Co., Radeburg i. Sa.): Succus Cinerariae maritimae. Bei grauem Star, Hornhauttrübungen u. Augenkatarren ins Auge bzw. den Bindehautsack zu träufeln. — *Peng* (LINGNER-Werke A. G., Dresden-A.): „schwed. Osmos-Schaumbad“ mit entfettender Wrkg. (Pharmaz. Zentralhalle 69. 280—81.) HARMS.

P. S., *Neue Arzneimittel, Spezialitäten und Vorschriften. Diginorgin* (Pharm. Werke „Norgine“ A. G. Prag II): Digitalispräparat nach WIECHOWSKI. Im Handel in Fixolut-Ampullen. 1 Ampulle = 4 ccm = 200 FD. — *Dyspnolysin* (Chem. Fabr. Gedeon RICHTER A. G., Budapest): Gemisch steriler Lsgg. von Thyreoicaliquoid (Schilddrüsenextrakt, 1 ccm = 1 g frische Drüse) u. Adrenalin 1:7. In 1 ccm Dyspnolysin 0,07 g Thyreoicaliquoid, das die Oxydation des Adrenalins hemmen u. einen biolog. Synergismus ausüben soll. Gegen asthm. Anfälle subcutan oder als Sprayinhalation. *Dyspnolysin forte* hat dieselbe Zus., enthält aber noch ganz wenig Cocain. — *Ichtoxyl* (nach Prof. SAMBERGER), vgl. C. 1925. I. 2245, hat folgende Handelsformen: *Ichtoxyl-Pulver*: (O-Geh. 10 Vol.-%), *Ichtoxyl pro balneo* (O-Geh. 30 Vol.-%), *Ungt. Ichtoxyli* (Ichtoxyl-Kühlsalbe mit 10% Ichtoxylpulver), *Supposit. Ichtoxyli* (mit je 0,2 g Ichtoxylpulver), *Ungt. Saloxyli* (Ichtoxyl-Kühlsalbe mit 10% Ichto. salicyl.). — *Pertussin-Balsam* (E. TAESCHNER, Chem.-pharm. Fabr., Potsdam): Einreibung aus Ol. Thymi Taeschner, Ol. Eucalypti, Ol. Terebinthinae, Ol. Succini. Percutan im Beginn des 2., krampfhaften Stadiums des Keuchhustens. (Pharmaz. Zentralhalle 69. 298—99.) HARMS.

Ernst Pfau, *Sulfur praecipitatum*. Zahlreiche als „Sulfur praecipitatum“ bezeichnete Proben zeigten krystalline Struktur u. gelblichgrüne Farbe. Die Teilchengröße schwankte zwischen 8 u. 300 μ , Hauptanteil 36—120 μ , während die Teilchengröße von vorschriftsmäßig hergestelltem Sulfur praecipitatum zwischen 6 u. 60 μ schwankt, Hauptanteil 12—36 μ . Letzterer ist ferner gelblichweiß u. von sammetweicher Feinheit. Vf. empfiehlt Messung der Korngröße. (Apoth.-Ztg. 43. 740—42. Braunschweig, Techn. Hochsch.) L. JOSEPHY.

G. Malcolm Dyson, *Wismut in Pharmazie und Chemie. I.—III. Mitt. I. Geschichte und Vorkommen des Elementes. Geschichtliches über Bi. — II. Das Metall und seine anorganischen Derivate. Zusammenfassendes über Verbreitung, Vork., Gewinnung u. Verwendung des Elements u. über medicin. Anwendung anorgan. Bi-Derivv. — III. Die organischen Wismutverbindungen. Einteilung der organ. Bi-Präparate nach ihrer Anwendung in drei Klassen: 1. Mittel zur Magen- u. Darmbehandlung, 2. adstringierend-antisept. Mittel zur äußerlichen Anwendung u. 3. Präparate zur Syphilisbehandlung u. Besprechung der zu den einzelnen Klassen gehörenden, für diese typ., im Handel befindlichen Verbb. Vf. hebt hervor, daß die einzige wirkliche organ. Bi-Verb. das *Embial* ist, während die anderen Präparate meist Verbb. sind, bei denen das Bi indirekt durch O oder S an das C des organ. Kerns gebunden ist oder Bi-Salze verschiedener Säuren darstellen. (Pharmac. Journ. 120. 242—44. 348—49. 582—84.) L. JOSEPHY.*

G. E. Trease, *Die Vorschrift für Liquor Arsenicalis, B. P.* Vf. weist nach, daß sich die Vorschrift für Liquor arsenicalis B. P. im Laufe von 150 Jahren wenig verändert hat. Infolge der Oxydation von As₂O₃ zu As₂O₅ in alkal. Medium u. der Unverträglichkeit des alkal. Liquor mit Alkaloidsalzen schlägt Vf. den *Liquor Acidi*

Arsenicosi B. P. C. unter dem Namen Liquor Arsenicalis als Ersatz für die officinellen Lsgg. vor. (Pharmac. Journ. 120. 603—04.) L. JOSEPHY.

Hermann Schulze, Wallendorf, *Vorrichtung zur Luftverbesserung und Desinfektion*. 1. dad. gek., daß period. durch eine durch Tropfenansammlung entstandene Hebelgewichtsauslösung miteinander luftverbessernde, desinfizierende Gase erzeugende chem. Stoffe zusammengebracht werden. — 2. dad. gek., daß Tropfvorr. nach Art der medicin. Tropfgläser Anwendung finden. — Es wird vorzugsweise Cl_2 z. B. aus Chlorkalk u. HCl entwickelt. (D. R. P. 461 854 Kl. 30i vom 2/4. 1926, ausg. 29/6. 1928.) Kü.

Alfred Adlung und Paul Vasterling, Synonyma der deutschen Arzneibücher. Berlin: Deutscher Apotheker-Verein 1928. (128 S.) 8°. M. 3.50.

Eduard Moshacher, Die neuesten Arzneimittel. Hrsg. von d. Hageda, Actienges., Berlin. (H. 5) Charlottenburg: L. Alterthum 1928. gr. 8°. (5). (42 S.) M. 1.25.

G. Analyse. Laboratorium.

F. H. Fish, *Ein Bürettenreiniger*. Die Bürette wird einmal mit 95%ig. A. ausgespült, 2 ccm von ebenso starkem A. zugegeben, dann 5 ccm konz. HNO_3 , wobei über das freie Ende der Bürette ein Reagenzglas gestülpt wird. In wenigen Min. tritt eine lebhaft Rk. ein, so daß die Fl. wiederholt an den Wänden hochgeschleudert wird. Die so gereinigte Bürette wird dann ausgewaschen. (Science 67. 654—55. Blacksburg [Virginia], Polytechn. Inst.) BERLITZER.

—, *Eine Ablesemarke für Büretten*. Verwendung einer schwarz-durchsichtigen Celluloidplatte, welche an der Bürette vermittels eines Halters beweglich angebracht ist, zum Ablesen der Menisken. Der Meniskus wird auf die Grenze der schwarzen u. der durchsichtigen Schicht eingestellt, wobei die erstere unten ist. (Engin. Mining Journ. 125. 1020.) ENSZLIN.

Marcel Chopin, *Neue Methode der Temperaturmessung von Gasen*. Da die Angaben eines Thermometers oder Thermoelements in einem in Bewegung befindlichen Gas durch die Strahlung der benachbarten Umgebung gefälscht sind, besonders bei hohen Temp., versucht Vf., die Änderungen zu messen, die durch die Ausdehnung beim Strömen des Gases verursacht werden, wodurch direkt eine Funktion der absol. Temp. dieses Stromes eingeführt wird. Es werden Formeln gegeben u. eine experimentelle Anordnung nach Art eines Wassercalorimeters beschrieben. (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 1830—32.) R. K. MÜLLER.

E. Wedekind, *Über eine magnetische Mikrowaage*. Die Waage wird an Hand von Abbildungen beschrieben, auch ihre Eichung mit Hg u. Lsgg. von MnSO_4 . Vf. gibt Anweisungen für den Gebrauch u. eine Formel zur Berechnung der scheinbaren D. der Substanz. Die maximale Feldstärke des Magneten ist 7500 Gauss bei 6 Amp., Die Meßgenauigkeit der Susceptibilität ist etwa 1%, oft noch besser. Die Waage wird von den Vereinigten Göttinger Werken hergestellt. (Ztschr. angew. Chem. 41. 771—74. Hann.-Münden, Forstl. Hochsch.) BERLITZER.

Paul H. Prausnitz, *Glasfiltergeräte im textilchemischen Laboratorium*. Filtertiegel u. Nutschen für die quantitative Analyse, Nutschen für präparative Arbeiten, Extraktionsapp., Glasfiltergeräte für das Arbeiten mit Gasen u. App. mit aufgeschmolzenen Klarglasplatten sind beschrieben u. abgebildet. (Melliands Textilber. 9. 477 bis 479.) SÜVERN.

K. Maljarow, *Eine einfache Vorrichtung zum Mikrofiltrieren*. Die Vorr. besteht aus 2 gleichweiten Glasrohren, die an einen Ende gleich weit dick angeschmolzen u. plattgeschliffen sind. Das andere Ende des einen Rohres wird zu einer Capillare ausgezogen. Zwischen die geschliffenen Enden wird ein Filter gelegt u. die Rohre durch eine Drahtklemme aneinandergedreßt, dann mit dem Mund durch die untere Spitze die Fl. durchs Filter gesaugt. So kann man auch Nd. auswaschen u. Tropfen von 0,5 ccm rasch u. sicher filtrieren. (Mikrochemie 6. 103—05. Moskau, Univ.) BERL.

—, *Neuartige Saugflasche für die quantitative Analyse*. Beschreibung einer neuen Saugflasche an Hand einer Abb. Die birnenförmige Flasche läuft in ein Rohr aus u. ist ähnlich wie ein Scheidetrichter mit einem Ausflußhahn versehen, wodurch die Fl. leicht abgelassen u. abgespült werden kann. Durch einen Zweivegehahn am Hals der Flasche wird Verb. mit der äußeren Luft hergestellt, wodurch beim Entleeren

ein Entfernen des Saugschlauches unnötig wird. Weitere Vorteile werden angeführt. (Pharmaz. Zentralhalle 69. 314—15.) L. JOSEPHY.

Douglas Henville, *Ein kontinuierlicher Extraktor*. Beschreibung verschiedener Ausführungsformen eines Gerätes, bei dem der auszuziehende Stoff dauernd von Lösungsm. bedeckt ist, das sich kontinuierlich hindurchbewegt. Abb. im Original. Der App. eignet sich besonders auch zur Extraktion großer Substanzmengen. (Analyst 53. 380.) GROSZFELD.

Thomas Gray, *Apparat zur Gasentbindung bei konstantem Druck*. Vf. beschreibt eine Vorr. zur Gasentnahme unter konstantem Druck, die für alle Laboratoriumsgasometer, insbesondere auch für kleine Gasmengen, in Anwendung kommen kann. Abb. im Original. (Journ. Soc. chem. Ind. 47. T 187—88. Glasgow.) SIEBERT.

A. Friedrich, *Über die Molekulargewichtsbestimmung nach Barger-Rast*. (Vgl. RAST, C. 1921. IV. 1078.) In der Praxis ergaben sich bei der Ausführung des Verf., in der Abänderung nach RAST, Schwierigkeiten dadurch, daß meist eine bei Zimmertemp. haltbare Substanzlg. von 10% nicht hergestellt, ferner bei der Ableseung der Menisken u. Mk. die Temp. nur innerhalb von etwa 4° konstant erhalten werden konnte. Vf. gibt nun eine besondere Füllungsart an, bei der beide Fl. an die Enden der Capillaren festgelegt werden u. nur dazwischen eine Luftblase bleibt, aber nicht am Ende. Die Fl.-Säulen sollen gleichlang u. nicht mehr als 2 cm sein. Die ursprüngliche Methode nach BARGER erwies sich als vorteilhafter. (Mikrochemie 6. 97—102. Wien, Univ.) BERLITZER.

F. E. Bartell und F. L. Miller, *Eine Methode zur Messung der Grenzflächenspannung beim System flüssig-flüssig*. Es wurde ein Verf. entwickelt, das die Messung der Grenzflächenspannung zwischen dunklen Ölen u. W. gestattet. Die Methode beruht auf dem Capillarrohrprinzip. Der App. besteht aus einem Glasgefäß von ca. 4 cm Durchmesser u. 8 cm Höhe, an dessen Boden ein Capillarrohr von 0,3 mm Durchmesser angeschmolzen ist. Das Capillarrohr taucht in eine offene Glasschale, die das W. enthält, u. zwar so weit, bis das W. in der Schale u. die am Capillarrohr angebrachte Marke gleich hoch stehen. Das W. steigt im Capillarrohr auf u. benetzt es in seiner ganzen Länge. Dann wird die organ. Fl. aus einer Bürette langsam zugefügt, bis die Grenzfläche bis zur Marke herabgedrückt wird. Die Höhe der organ. Fl. läßt sich dann leicht mit dem Kathetometer messen. Ist die Dichte der organ. Fl. bekannt, so ist die Grenzflächenspannung $S_{23} = r h d g / 2$. Außerdem wurde ein App. konstruiert, der für Fl. beliebiger Dichte verwendet werden kann, nach dem U-Rohrprinzip arbeitet u. in einen Thermostaten eingesenkt werden kann. Er besteht aus 2 Glasgefäßen, die durch eine Glasröhre verbunden sind, deren einer Schenkel das Capillarrohr von 0,3 mm Durchmesser ist. Das Arbeitsprinzip ist der gleiche wie vorher. Das Meßverf. ist rasch durchführbar. (Journ. Amer. chem. Soc. 50. 1961—67. Ann Arbor, Michigan, Univ.) KINDSCHER.

E. F. Burton und Arnold Pitt, *Eine neue Methode zur Messung von Leitfähigkeiten mittels eines Röhrenschwingungskreises*. Vf. beobachtet bei Best. der DE. von elektr. leitenden Fl. mittels Röhrenschwingungskreisen merkliche Einflüsse von deren Leitfähigkeit auf die Schwingungsfrequenz in einem bestimmten, besonders empfindlichen Schwingungsbereich. Es wird eine genaue Beschreibung der Apparatur gegeben. Vf. bestimmt die Leitfähigkeiten nach Eichung des Apparates mit Leitfähigkeitswasser u. KCl-Lsgg. Die Empfindlichkeit ist derart, daß die Methode auf Änderungen des $2 \cdot 10^{-6}$ bis $2 \cdot 10^{-4}$ -fachen der Leitfähigkeit anspricht. Es werden hauptsächlich die Leitfähigkeiten organ. Fl. (CCl_4 , Chf_3 , A., Amylalkohol, Butylalkohol, A., Pentan, Hexan, Bzl., Xylol, Toluol) gemessen. Die Methode ist als noch nicht abgeschlossen zu betrachten, soll aber allergeringste Leitfähigkeiten exakt messen lassen. (Philos. Magazine [7] 5. 939—43. Toronto, Canada.) FRANKENBURGER.

Stephen Popoff, Adolf H. Kunz und R. D. Snow, *Die Herstellung der Wasserstoffelektrode und die Behebung einer häufigen, bei ihrem Gebrauch eintretenden Störung*. Kurze histor. Übersicht über Vorschriften zum Bau von H_2 -Elektroden. Es werden potentiometr. Messungen gegen eine Kalomelektrode in gesätt. KCl-Lsg. ausgeführt. Die Elektroden bestehen aus Pt-Blech 5×15 mm, verschmolzen mit einem, in Glas eingeschmolzenen Pt-Draht. Die Zelle wird abgeschlossen, so daß rasche Sättigung mit H_2 u. Einstellung des richtigen Wertes eintritt. Ein Au-Überzug über das Pt-Blech beeinflußt die Einstellungsgeschwindigkeit der Potentiale nicht, gestattet aber leichteres Aufbringen u. Entfernen des Überzugs von Pt-Schwarz, was von Vorteil ist. Mit reiner Platinchloridlg. lassen sich keine wirksamen Platinierungen ausführen; ein Zusatz von 0,5 cem einer 0,1-n. Pb-Acetatlg. zu 100 cem einer 3% Platinchloridlg.

wirkt hingegen sehr günstig auf die Natur der erzielbaren Platinierung. Bei letzterer ist eine Stromdichte von etwa $1,35 \text{ Amp./dm}^2$ von optimaler Wrkg. Je dünner der Überzug, um so besser sprechen die Elektroden an. Vf. geben ein gutes Rezept für den Platinierungsprozeß. Weiterhin wird gezeigt, daß die oftmals störende, durch Ggw. der Calomelektrode eintretende „Vergiftung“ der Pt-Elektrode, die sich im Absinken der Potentiale bemerkbar macht, dadurch zu beheben ist, daß die Elektrode mit einer, HNO_3 oder $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ enthaltenden „Säuberungsmischung“ behandelt wird. Hierauf stellen sich sogleich wieder die ursprünglichen Potentialwerte ein. (Journ. physical Chem. 32. 1056—60. Jowa, Univ., Analyt. Lab.) FRANKENBURGER.

William T. Richards, *Die Sauerstoffelektrode als quasi-quantitatives Instrument*. Vf. beschreibt genaue Messungen mit der Platin-Sauerstoff-Elektrode zwecks Bestst. der H^+ -Ionenaktivität u. des O_2 -Partialdrucks in Gasgemischen. Zur Erhöhung der Reproduzierbarkeit muß die Oberfläche der Elektrode möglichst groß u. platinirt sein; sie wird durch abwechselnde kathod. u. anod. Polarisation in der Lsg. eines Oxysalzes (Borat oder Phosphat) formirt u. durch Waschen, Trocknen usw. so behandelt, daß mit ihr genügend reproduzierbare Potentialwerte gemessen werden. Weiterhin wird eine geeignete Durchströmungszelle beschrieben, die nur kleine Fl.-Volumina benötigt. Hiermit lassen sich unter Innehaltung gewisser Bedingungen auf ein Millivolt konstante Potentialwerte tagelang aufrechterhalten, obgleich sie weit unter dem thermodynam. Wert der Wasserstoff-Sauerstoffkette liegen. Das Potential dieser O_2 -Elektrode variiert quantitativ, jedoch nicht im thermodynam. Sinn mit dem Partialdruck des O_2 zwischen 0 u. 1 Atm. Vf. beschreibt eine Methode, welche es gestattet, die Aktivität von OH^- -Ionen mit beträchtlicher Genauigkeit mit dieser Elektrode zu bestimmen. Um diese u. andere Erscheinungen zu erklären, muß dem gasförmigen Sauerstoff eine Elektromotor. Aktivität zugeschrieben werden; das Elektrodenpotential stellt sich dann auf einen Mittelwert ein, der einerseits auf dieser Erscheinung, andererseits dem Oxydationspotential beruht, das normalerweise als Ursache des totalen Effektes betrachtet wird. (Journ. physical Chem. 32. 990—1005. Princeton, New Jersey.) FRANKENBURGER.

Walther Gerlach, *Neue Verfahren zur quantitativen chemischen Spektralanalyse von Metallen*. Nach Versuchen von E. Schweitzer und Walther Gerlach. Eine Übersicht über die spektrograph. Verff., die zu chem. Analyse von Metallen unter Vermeidung schwieriger photometr. Aufgaben ausgearbeitet u. erprobt wurden. Unter diesen Verff. dient eins zum Nachweis der Mengen von Metallen mit niedrigem F. in schwer schmelzbaren Metallen, wie z. B. zum Pb-Nachweis noch in Konz. unter $0,0001\%$ in Au. Die Spektralanalyse gestattet auch, die Homogenität einer Legierung schnell zu prüfen; so war es möglich, die Pb-Anreicherung in den Au-Korngrenzen einer Probe festzustellen. (Ztschr. Metallkunde 20. 248—51. Tübingen, Univ.) WILKE.

Satoyasu Iimori und **Toshimasa Takebe**, *Die photogalvanische Zelle mit Silberjodidelektroden, und ihre Anwendung in der Photometrie und Illuminometrie*. Eine Zusammenfassung der von Vf. früher über die von ihnen herrührende Zelle veröffentlichten Arbeiten. (Scient. Papers Inst. physical. chem. Res. 8. 131—60.) K. WOLF.

Ettore Cuboni, *Nephelometrische und colorimetrische Messungen mittels photoelektrischer Ströme*. Um die nephelometr. u. colorimetr. Messungen von der Subjektivität des Beobachters unabhängig zu machen, hat Vf. eine Anordnung getroffen, bei der das von einer Lichtquelle immer in gleicher Intensität ausgestrahlte Licht nach seinem Durchgang durch die zu untersuchende Lsg. eine photoelektr. Zelle trifft. Der ausgelöste Strom wird durch ein Galvanometer gemessen u. gestattet einen Rückschluß auf die Intensität des durch die Fl.-Schicht gedrungenen Lichtes. (Bollettino dell' Istituto Sieroterapico Milanese 1927. Nr. 6. 3 Seiten Sep. Mailand, Serotherapeut. Inst.) WILLSTAEDT.

L. W. Winkler, *Halbbare Thiosulfatlösung*. Die Verringerung des Wrkg.-Wertes einer älteren $\frac{1}{100}$ -n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. beruht auf dem Vorhandensein von Schwefelbakterien. Durch Zusatz von $0,1 \text{ g Hg}(\text{CN})_2$ auf $1000 \text{ ccm } \frac{1}{100}$ -n. Lsg. ändert sich der Titer selbst bei längerer Aufbewahrung nicht; es machte sich neben der bakteriziden auch eine konservierende Wrkg. des $\text{Hg}(\text{CN})_2$ bemerkbar dadurch, daß die Lsg. völlig klar blieb. Vf. gibt eine genaue Vorschrift zur Bereitung der Lsg. — Zum Arbeiten mit der cyanidhaltigen $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. muß die zu titrierende J-Lsg. unbedingt sauer sein. Zur Titerstellung der Thiosulfatlsg. empfiehlt Vf. eine $\frac{1}{10}$ -n. bzw. $\frac{1}{100}$ -n. Kaliumbiodatlg. [$3,250$ bzw. $0,3250 \text{ g KH}(\text{JO}_3)_2$ pro l]. 20 ccm dieser Lsg. werden mit 1 bzw. $0,5 \text{ g KJ}$ u. 5 ccm verd. HCl versetzt u. nach $1-2 \text{ Min.}$ das ausgeschiedene J mit der zu prüfenden Thiosulfatlsg. gemessen. — Bei großer Genauigkeit Einstellung

der $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. auf reines, trockenes J. Vf. gibt ein Verf. an zur Herst. von ganz reinem J u. zur Titerstellung mit diesem. (Pharmaz. Zentralhalle 69. 369—71. Budapest.)

L. JOSEPHY.

Adolph J. Rabinowitsch und V. A. Kargin, *Über Anwendung der Chinhydronelektrode bei elektrometrischen Titrationsen*. II. (I. vgl. C. 1927. II. 1054.) Die Diskrepanz zwischen den pH -Werten, welche von der Wasserstoff- u. von der *Chinhydronelektrode* geliefert werden, kann durch den Einfluß der Kohlensäure der Luft erklärt werden, die von KLIT (C. 1928. I. 1072) festgestellt worden ist. Sie wird dadurch beseitigt, daß man ein neutrales Gas, z. B. N_2 , durch die Lsg. leitet. Da reiner N_2 nicht auf die saure Funktion des Chinhydrons einwirken kann, ist die Verschiebung des Wendepunktes bei der Titration schwacher Säuren nicht durch die saure Funktion des Chinhydrons, sondern ebenfalls durch den Einfluß der CO_2 verursacht. Das Durchleiten eines neutralen Gases ist bei der Titration schwacher Säuren u. bei der Best. von pH schwach gepufferter Lsgg. mit der Chinhydronelektrode in der Nähe des Neutralgebietes notwendig, was die Anwendung dieser Elektrode kompliziert u. vieler Vorzüge vor der H-Elektrode beraubt. Die Annahme von KOLTHOFF u. BOSCH (C. 1927. I. 1372), daß diese Diskrepanz durch saure Verunreinigungen des Chinhydrons verursacht sei, wird zurückgewiesen, da das Chinhydronelektrode durch Vermischen alkoh. Lsgg. von Chinon u. Hydrochinon hergestellt wurde u. frei von Oxydationsprodd. war. Daß KOLTHOFF u. BOSCH keine Diskrepanz bei Unters. ihrer verd. Phosphat-Pufferlsgg. bis $\text{pH} = 7,17$ erhielten, die Vff. aber mit ihren Acetatgemischen eine solche auch bei niedrigen pH -Werten beobachteten, wird dadurch erklärt, daß die von ersteren benutzten Lsgg. stark gepuffert waren, sie hatten ein günstiges Verhältnis zwischen Lauge- u. Säuremenge; bei den Lsgg. der Vff. war dies Verhältnis äußerst ungünstig, bei gleichen pH -Werten war die Pufferkapazität 17-mal geringer als der am schwächsten gepulverten Lsgg. von K. u. B. — Die von MAC INNES (C. 1928. I. 1979) mit der Chinhydronelektrode nach der Differentialmethode gefundenen zwei Maxima auf der Ableitungskurve $\Delta E/\Delta V$ werden tatsächlich beobachtet, das zweite Maximum wird aber nicht durch Chinhydronelektrode als Säure, sondern durch Kohlensäure verursacht. Eben solche Maxima können durch einfache Umrechnung gewöhnlicher Titrationskurven erhalten werden. Beim Durchleiten eines neutralen Gases (N_2) kehrt das erstere Maximum zur richtigen Lage zurück, das zweite verschwindet. Die Verschiebung des ersteren Maximums nach rechts u. das Auftreten des zweiten flachen Maximums können auch durch Zusatz anderer schwacher Säuren, von ähnlicher Dissoziationskonstante wie der der Kohlensäure, z. B. *Aloxan*, hervorgerufen werden. (Ztschr. Elektrochem. 34. 311—16. Moskau, Karpow-Inst. f. Chemie.)

BLOCH.

Isaburo Wada, *Der in unserem Institut hergestellte Apparat für potentiometrische Titration*. Auf Veranlassung japan. Industriekreise hat Vf. eine billige u. brauchbare Apparatur zur *potentiometr. Titration* mit tragbarem Zeiger galvanometer hergestellt. Einzelheiten nur im japan. Original. (Bull. Inst. physical chem. Res. [Abstracts], Tokyo I. 40—41.)

R. K. MÜLLER.

Al. Inesco-Matiu, *Eine neue maßanalytische Methode: Die Mercurimetrie*. Die Fähigkeit der Hg-Salze, quantitative Fällungen zu erzeugen, wurde dazu benutzt, neue volumetr. Methoden auszuarbeiten. Die Best. von *Aceton* gelang folgendermaßen: In einen 200 ccm-Kolben mit Rückflußkühler wurde die Acetonlsg. gegeben, u. dazu 10 ccm Schwefelsäure, 10 ccm *Quecksilbersulfatlsg.* u. 100 ccm W. Dann wurde 20 Min. gekocht, nach dem Erkalten der Aceton-Quecksilbernd. abfiltriert, mit 200 ccm W. gewaschen, vom Filter in einen Erlenmeyerkolben gespritzt u. durch langsames Erhitzen mit 25 ccm Königswasser gel. Um entstandene N-Verbb. zu zerstören, wurden noch einige Tropfen $10\%_{\text{ig}}$ Permanganatlsg. bis zur bleibenden Rotfärbung hinzugefügt. Nun wurde mit 12 Tropfen $10\%_{\text{ig}}$ *Nitroprussidnatriumlsg.* versetzt, u. schließlich bis zum Verschwinden des dadurch entstandenen Nd. mit $1/10$ -n. NaCl-Lsg. titriert. 1 ccm verbrauchter $1/10$ -n. NaCl-Lsg. entsprach 0,0028 g Aceton. — Auf ähnliche Weise konnten die Alkaloide *Chinin*, *Morphin*, *Strychnin*, *Codein* u. *Cocain* bestimmt werden. Auch werden Verss. unternommen, *Eiweißstoffe* mercurimetr. zu bestimmen. (Moniteur Produits chim. 11. Nr. 109. 1—6. Jassy, Univ.)

WINKELMANN.

Elemente und anorganische Verbindungen

K. Maljarow, *Anwendung der Oxalsäure in der mikrochemischen Analyse*. Fügt man zu der auf einem Pt-Blech befindlichen Lsg. eines Chlorids oder Nitrats einen zehnfachen Überschuß (zum Gewicht der vorhandenen Salze) hinzu, dampft dann

langsam über einem Mikrobrenner ein u. bringt den Oxalsäureüberschuß zum Sublimieren, so verdrängt diese Säure die HCl u. HNO_3 u. es hinterbleiben nur Oxalate, die sich bei schwachem Glühen zersetzen. Diese Rk. verwendet Vf. zur Trennung der Alkalien von Ca, von Ca, Sr, Ba, von Mg u. von Schwermetallen, zur Trennung des Mg von Ca, Sr, Ba, zur Trennung dieser letzteren 4 von Al u. Fe, zur Trennung einiger Schwermetalle, Überführen von Chloriden in Nitrate u. umgekehrt oder in Acetate, zur Trennung der alkal. Erden u. zum Nachweis von Cr in Ggw. von Cl u. von Mn als Mangansäure. Außer diesen hier beschriebenen Rk. gibt es noch viele andere Anwendungsmöglichkeiten dieser Rk. (Mikrochemie 6. 92—96. Moskau, Univ.)

BERLITZER.

E. M. Chamot und C. W. Mason, *Mikroskopisch-chemische Reaktionen der Chlor-, Brom- und Jodsäuren*. Es werden zunächst die Säuren untersucht, deren Ag-Salze in verd. HNO_3 II. sind (Gruppe 2). Bei Perjodaten entstehen je nach dem Geh. der Lsg. an freier HNO_3 Ag-Salze, die sich nach Zus., Farbe, opt. u. krystallin. Eig. sowie Löslichkeit unterscheiden. Zum qualitativen Nachweis kann nur das aus neutralen oder schwach sauren Lsgg. fallbare Ag_2JO_6 dienen, wenn im Liter mindestens 0,5 g NaJO_4 enthalten ist. Die charakterist. Unterschiede dieser Fällung gegenüber ähnlichen werden beschrieben. Eine weitere Bestätigung erfolgt durch Red. zu Jodid u. die Stärkerk. Bei den Perchloraten (Gruppe 3) ist die Rk. bei Zusatz von K-Ion am empfindlichsten, noch leichter erkennbar bei Zusatz von ein wenig KMnO_4 durch die Rötterfärbung der Fällung. Auch Strychnin gibt charakterist. Salze. Chlorate sind schwer nachzuweisen, am ehesten durch Überführung in Perchlorate oder Chloride. Letztere entstehen durch Red. mit Hilfe von Zn oder Sulfiten. Noch schwerer gelingt der Nachweis von Chlorat u. Bromat nebeneinander. Trockene Chlorate geben mit konz. H_2SO_4 ClO_2 -Gas, das KMnO_4 unter Bldg. von MnO_2 entfärbt. Die ClO_2 -, BrO_2 -, JO_2 -Ionen (Hypohalite) sowie die Chlorite bilden keine charakterist. Salze. Sie werden durch den Nachweis des freien Halogens bzw. des ClO_2 erkannt. Die Ausführung der Rk. sowie ein Analysengang für Vorproben mit geringen Substanzmengen wird beschrieben. (Mikrochemie 6. 82—91. Ithaca [U.S.A.], Cornell Univ.) BERLITZER.

Th. Arnd, *Zur Bestimmung des Stickstoffs salpeter- und salpetriger Salze mit Kupfer-Magnesium*. In gleichem Sinne wie die Beobachtungen von TÄUFEL u. WAGNER (C. 1928. I. 2431) hinsichtlich der Dest. von NH_3 in mit MgO alkal. gemachten Lsgg. bewegen sich frühere Angaben von KOBER (C. 1908. II. 2470). Die vom Vf. selbst angestellten Verss. (Ztschr. angew. Chem. 30. 169. 33. 296) ließen erkennen, daß unter den eingehaltenen Bedingungen die Anwesenheit auch verhältnismäßig großer Mengen von CaCl_2 oder MgCl_2 ohne Einfluß auf die Ergebnisse ist. (Ztschr. angew. Chem. 41. 724. Bremen, Moor-Vers.-Station.)

BLOCH.

A. Scott Dodd, *Abänderung von Ridsdales Verfahren zur Bestimmung der Phosphorsäure*. Vf. empfiehlt einige kleine Abänderungen an dem RIDSDALESchen Verf. zur maßanalyt. Best. der Phosphorsäure (vgl. CAMERON u. DOW, C. 1928. I. 246), insbesondere eine einfache Vorr. zum Waschen des NH_4 -Phosphomolybdat-Niederschlags. (Analyst 53. 276—78.)

RÜHLE.

Hans Kleinmann, *Zur Methodik der nephelometrischen Phosphorsäurebestimmung*. Modifikation der vom Vf. früher (vgl. C. 1920. II. 226) beschriebenen Methode. Genaue Methodenvorschrift siehe im Original. (Biochem. Ztschr. 174 [1926]. 43—51. Berlin, Charité.)

PFLÜCKE.

P. Dickens, *Apparatur zur Bestimmung des Kohlenstoffes nach dem Barytverfahren*. Beschreibung einer Apparatur zur Best. des Kohlenstoffes in C-armen Werkstoffen mit einer Genauigkeit von $\pm 0,001\%$. Abb. u. Beschreibung der Arbeitsweise vgl. Original. (Chem. Fabrik 1928. 293—94. Düsseldorf, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Eisenforsch.) SIEB.

Gerhart Jander und Hermann Faber, *Eine schnell durchführbare, gasvolumetrische Bestimmung des Kaliums*. Das Verf. benutzt die Fällung des K mit Natriumkobaltnitrit u. umgeht den Mißstand, daß in dem entstehenden Komplexsalz ein Teil des K durch eine mit den Konzentrationsverhältnissen der Lsg. wechselnde Menge Na ersetzbar ist, dadurch, daß ein konstantes Verhältnis zwischen K u. Na herbeigeführt wird u. zwar derart, daß das Maximum an Na, welches überhaupt vom Nd. aufgenommen werden kann, in die ausfallende Komplexverb. hineingebracht wird. Da die in den Nd. aufgenommene Na-Menge mit steigender Konz. des Na-Salzes wächst, wird die Rk. in gesätt. Kochsalzlsg. durchgeführt. Die so erhaltenen Ndd. zeigen ein konstantes Verhältnis zwischen der Menge des K u. den an das Co-Atom komplex gebundenen NO_2 -Gruppen. Diese werden durch FeSO_4 in schwefelsaurer Lsg. zu gasförmigem

Stickoxyd reduziert, welches gasvolumetr. gemessen wird. Da Proportionalität zwischen verbrauchten cem KCl u. dem entwickelten NO vorhanden ist, kann mit Hilfe einer Standardlsg. die einem bestimmten Vol. Gas entsprechende Menge KCl bzw. K_2O festgestellt werden. Die Komplexverb. hat in erster Annäherung die Zus. $K_3[Co(NO_2)_6] \cdot Na_3[Co(NO_2)_6] \cdot aq$, die Reaktionsgleichung ist: $2 Alk_3[Co(NO_2)_6] + 12 H_2SO_4 + 14 FeSO_4 = 12 H_2O + 3 Alk_2SO_4 + 2 CoSO_4 + 7 Fe_2(SO_4)_3 + 12 NO$ (Alk = K oder das an seine Stelle getretene Na). — Die Apparatur besteht aus einem 150 cem fassenden Zersetzungsgefäß u. einem umgeänderten Gasvolumeter. Im Zersetzungsgefäß werden unter gutem Durchwirlern der Fl. 1—3 cem der im Liter 28 g KCl enthaltenden KCl-Lsg. tropfenweise in die filtrierte Lsg. von 1,5 g Natriumkobaltinitrit (am besten frisch bereitete) in 30 cem gesätt. NaCl-Lsg. einfließen gelassen. Der auf einem Membranfilter gesammelte Nd. wird mit gesätt. NaCl-Lsg. nachgewaschen, ins Zersetzungsgefäß zurückgebracht u. da im CO_2 -Strom mit einer konz. Lsg. von $FeSO_4$ in 2-n. H_2SO_4 unter Sieden bis zum Verschwinden der schwarzen bzw. braunen Färbung behandelt. Das mit einem Wassermantel umgebene Gasvolumeter gestattet eine sofortige Ablese des Vol. des im CO_2 -Strom vollständig dahin übergeführten, leicht der Oxydation unterliegenden NO. 1 cem NO entspricht 0,8493 mg KCl oder 0,5365 mg K_2O . Die Ggw. größerer Mengen $MgSO_4$ ändert die Werte nicht. Dagegen muß Ca, das eine Erhöhung der K-Zahlen verursacht, durch Fällen mit Na_2CO_3 u. Filtrieren des $CaCO_3$ -Nd. entfernt werden. Das in einen Meßkolben gesogene Filtrat wird bis zum Umschlagpunkt von Methylorange mit HCl versetzt. — Bei der Analyse von Kalisalzen sind die nach diesem Verf. erhaltenen Zahlen etwas höher als die mittels der Perchloratmethode erhaltenen Werte. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 173. 225—32. Göttingen, Univ.)

BLOCH.

Ed. v. Drathen, *Über die Gehaltsbestimmungen von Ätzbaryt $Ba(OH)_2 + 8 H_2O$* . Die Titration von *Bariumhydroxyd* ergibt nur mit HCl u. HNO_3 völlig befriedigende, mit der Fällungsanalyse übereinstimmende Werte, während bei der Verwendung von H_2SO_4 oder Oxalsäure wesentlich niedrigere Werte gefunden werden. Die Erklärung für diese abweichenden Titrationswerte ist darin zu suchen, daß sowohl das entstehende $BaSO_4$ als auch das Ba-Oxalat leicht Barythydrat einschließen, das so der Einw. entzogen wird. Vf. stellt die Forderung auf, daß zur Feststellung des Alkalitätswertes von Barythydrat auf dem Wege der Titration nur n. HCl zu benutzen ist, wenn auf gravimetr. Best. verzichtet wird. (Chem.-Ztg. 52. 518.)

SIEBERT.

H. N. Merr, *Die Bestimmung der Verunreinigungen im unreinen Zink. Die chemische Analyse handelsüblicher Marken, elektrolytischen Zinks und Geätz.* 10 g einer Durchschnittsprobe des unreinen Zn werden in einem 600-cem-Kolben in 100 cem dest. W. + 10 cem konz. H_2SO_4 gel. Fe, Cd, Zn gehen in Lsg., Pb, Sn, Cu u. Sb werden abfiltriert. Das Fe wird im Filtrat $\frac{1}{10}$ -n. $KMnO_4$ -Lsg. titriert, falls das Metall Sn-frei war. Im anderen Falle muß in einer besonderen Probe das Sn vor der Titration mit gesätt. $HgCl_2$ -Lsg. entfernt werden. Nach der Fe-Titration werden 20 cem einer 90 $\frac{0}{0}$ ig. Na_2S -Lsg. zugegeben u. darauf geachtet, daß auch etwas ZnS mit ausfällt. Der $CdS + ZnS$ -Nd. wird in warmer 50 $\frac{0}{0}$ ig. H_2SO_4 gel., bis zum Erscheinen des CdS -Nd. tropfenweise mit NH_3 versetzt, die Fällung wiederholt u. schließlich in HCl-saurer Lsg. mit J titriert. Der Rückstand aus Sn, Pb u. Cu wird in verd. HNO_3 gekocht, das ausgeschiedene Sn abfiltriert u. schließlich als SnO_2 gewogen. Das Filtrat wird auf 20 cem eingedampft, 20 cem konz. H_2SO_4 zugegeben, die HNO_3 verjagt u. das $PbSO_4$ gewogen. Das Cu wird in dem schwefelsauren Filtrat mit Na_2S gefällt u. mit J titriert. Es werden noch eine Methode für Sb u. eine zweite für Sn angegeben. Bei elektrolyt. Zn müssen 40—50 g zur Analyse genommen werden. Die Auflösung des Zn kann durch Zugabe von etwas $CuSO_4$ beschleunigt werden. Bei der Fe-Best. in Geätz usw. geht man praktischerweise von 5,6 g aus. (Metal Ind. [London] 33. 53—54.)

WILKE.

B. S. Evans, *Das Niederschlagen von Metallen auf Kupfer aus Cyanidlösungen. I. Ein neues Verfahren zur Trennung und Bestimmung kleiner Mengen Blei.* Das Verf. gründet sich darauf, daß sich Pb in Ggw. von NH_4 -Oxalat quantitativ in der Kälte aus Cyanidlsgg. in Ggw. von Cu auf Cu niederschlagen läßt. Da der Pb-Nd. in Ggw. einiger Metalle nicht haftet, hat Vf. den von ihm beschriebenen App. zur Best. des Hg (EVANS u. CLARKE, C. 1926. II. 277) benutzt. Das für die Unters. von Cu, Messing, Bronze, Zn u. Ni bestimmte Verf. wird eingehend beschrieben nach Grundlagen u. Ausführungsart unter verschiedenen Bedingungen. (Analyst 53. 267—75.)

RÜHL.

O. Hackl, *Mikrochemischer Nachweis des Silbers als Sulfat*. Die mit H_2SO_4 verschiedener Konz. u. mit festem $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ auftretenden Krystallbildg. werden beschrieben, die Empfindlichkeitsgrenze liegt bei $1\ \mu\text{g}$ im ccm. (Mikrochemie 6. 106 bis 107. Wien, Geolog. Bundesanstalt.)

BERLITZER.

Harry B. Weiser und Edward J. Durham, *Adsorptionen an Cadmiumsulfid und ihre Bedeutung bei der Bestimmung von Cadmium*. Aus HCl-Lsg. gefälltes CdS reißt je nach der Konz. der Cl-Ionen, der Temp. u. dem Druck während des Fällungsvorgangs wechselnde Chloridmengen mit sich u. zwar infolge von Adsorption, nicht wegen Bldg. einer Verb. wie etwa $\text{CdS}\cdot\text{CdCl}_2$. Vff. bestimmen für verschiedene HCl-Konz. die bei einer Temp. von 25° u. ferner bei Durchleiten von H_2 durch eine, von 80 auf 25° erkaltende Lsg. adsorbierten Chloridmengen. Mit wachsendem Geh. der Lsgg. an HCl ändern sich kontinuierlich die adsorbierten Chloridmengen; hierbei tritt bei mittleren Säurekonz. ein Maximum auf, da bei sehr hohem HCl-Geh. das Adsorbens vom flockigen in einen körnigen, oberflächenärmeren Zustand übergeht. Die bei Ausführung der 2. Methode (80 — 25°) adsorbierten Mengen sind geringer, da der bei 80° gebildete Nd. grobkörniger ist; infolge einer, bei höherer Säurekonz. auftretenden Teilchenverkleinerung des gefällten CdS, liegt aber das Maximum bei niedrigeren Säurekonz., um alsdann mit steigendem HCl-Geh. des Fällungsgemisches zu einem zweiten Maximum anzusteigen. Es ergibt sich, daß die Best. des Cd als CdS unter techn. Bedingungen wenig zuverlässig ist, da nur in seltenen Fällen die Fällungsmethode stets so gleichmäßig angewendet zu werden vermag, daß jeweils gleiche Beträge von Chlorid „mitgerissen“ u. mitbestimmt werden. (Journ. physical Chem. 32. 1061—64. Houston, Texas, Rice Inst., Dep. of Chem.)

FRANKENBURGER.

Erwin Wendehorst, *Löslichkeitsbeeinflussung und quantitative Analyse*. I. Mitt. Vf. untersucht den Einfluß von Fremdsalzen auf analyt. Fällungen, eine Einw., die durch verschiedene entgegengesetzt wirkende, sich teilweise überschneidende Faktoren hervorgerufen wird. Zunächst wird die Einw. von Fremdsalzen auf die Fällung von CdCO_3 u. ZnCO_3 untersucht. Unter gleichen Bedingungen wurden den Lsgg. vor der Ausfällung verschiedene Mengen von Alkali- u. Ammonsalzen zugesetzt. Unter Verwendung von reinem Cd wurde eine salpetersaure Lsg. hergestellt u. in der Siedehitze mit der eben nötigen Menge $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lsg. gefällt. Die durch Membranfilter filtrierten Ndd. wurden im Pt-Tiegel bei 100° im elektr. Ofen geglüht. Es wurden der Einfluß eines Zusatzes von je 1 u. 5 g NaCl , NaNO_3 , Na_2SO_4 , KCl , KNO_3 , K_2SO_4 , NH_4Cl , NH_4NO_3 u. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ festgestellt. — Die Ausgangslsg. zur Fällung des Zn als Carbonat wurde aus reinstem Zn hergestellt. Die Fällung erfolgte mit Na_2CO_3 -Lsg. Die Ndd. wurden bei 900° geglüht. Auch hier wurde die Beeinflussung der Löslichkeit der Ndd. durch Zufügung der genannten Salze festgestellt. Die vorläufigen Ergebnisse sind in Tabellen dargestellt. Das experimentelle Material zeigt z. T. auffallende Abweichungen, für die Vf. gewisse Gesetzmäßigkeiten annimmt. (Ztschr. angew. Chem. 41. 567—68. Braunschweig, Techn. Hochsch.)

SIEBERT.

W. Frayne, *Bestimmung von Zinn durch Titration mit Jod*. Vf. beschreibt einen einfachen App. zur Red. des Sn^{IV} vor der Titration. Derselbe beruht darauf, daß die Flasche mit der salzsauren Lsg. von Sn^{IV} mit dem Red.-Mittel oben ein Gasableitungsrohr besitzt, welches gegen Ende der Red. in ein Glas mit einer 10% ig. Lsg. von Na_2CO_3 oder K_2CO_3 eingetaucht wird. Kühlt sich die reduzierte Lsg. ab, so tritt etwas K_2CO_3 ins Gefäß, wodurch sich CO_2 entwickelt, welche auch nach der Abkühlung den Gasraum ausfüllt. Diese reduzierte Lsg. wird dann titriert. Die Lsg. von K_2CO_3 erhält man durch einige Tropfen HCl leicht luftfrei. (Engin. Mining Journ. 125. 1019.)

ENSZLIN.

S. G. Clarke, *Ein neues Verfahren zur colorimetrischen Bestimmung kleiner Antimonmengen und ihre Trennung von Zinn*. Man bringt etwa 5 g des zu prüfenden Sn mittels HCl + Br_2 in Lsg. scheidet das Sb nach REINSCH unter Einhaltung bestimmter Bedingungen auf einen Cu-Streifen ab, löst in W. + Na_2O_2 , fällt etwa mittelg. Cu mittels H_2S aus, oxydiert das Sb_2S_5 mittels H_2SO_4 + HNO_3 u. bestimmt schließlich colorimetr.: 10 ccm 1% ig. Gummiarabicumlsg. 5 ccm 20% ig. KJ, 1 ccm 10% ig. wss. Pyridin, 1 ccm $1/10$ -gesätt. SO_2 -Lsg. 60 ccm verd. H_2SO_4 (1:3) u. schließlich 20 ccm der zu prüfenden Sb-Lsg. werden der Reihe nach gemischt u. mit Glasstab gut verrührt. Die entstehende Gelbfärbung wird mit einer bekannten Sb-Lsg. (0,2764 g Brechweinstein in 1 l 10% ig. H_2SO_4) verglichen. Noch bis herab zu 0,05 mg Sb waren leicht neben viel Sn zu ermitteln. Genaue Arbeitsvorschrift im Original. (Analyst 53. 373—79. Woolwich, Research Department.)

GROSZFELD.

Gerhart Jander und Wilhelm Brösse, *Quantitative Trennungen und Bestimmungen durch Verflüchtigung mittels Salzsäuregas*. VI. Mitt. *Über die quantitative Bestimmung des Oxydgehaltes von Aluminiumlegierungen*. (V. vgl. C. 1928. I. 554.) In Verfolgung des Verf. zur quantitativen Best. u. Trennung des Al u. seiner Begleiter sowie der oxyd. Beimengungen in Al-reichen Legierungen (vgl. III. Mitt. C. 1927. II. 142) suchen Vff. festzustellen, ob der für Al_2O_3 gefundene Wert dem ursprünglich vorhandenen Oxyd entspricht, oder ob sich bei der Zers. oder infolge des Feuchtigkeitsgeh. der HCl zu dem vorhandenen Oxyd weiteres Oxyd bildet oder Oxychlorid, das beim Glühen in Oxyd übergeht. Zu diesem Zweck wurden weitere Analysen durchgeführt bei erhöhter Trocknung des HCl-Gases u. Erhöhung der Zers.-Temp. auf etwa 275° anstatt 220° . Es zeigte sich, daß eine Neubldg. von Oxyd während der Rk. nicht erfolgte. Bei Anwendung größerer Oxydmengen — Zusatz von reinem Al_2O_3 zu der im Schiffehen befindlichen Legierung — wurde dieses restlos im Schiffehen wiedergefunden, dazu ein Mehr, das den bisher gefundenen Oxydmengen entspricht. Demzufolge tritt kein Versprühen des Oxyds infolge zu lebhafter Rk. ein. Es ist demnach nach dieser Methode möglich, den Al_2O_3 -Geh. von solchen Al-Legierungen zu bestimmen, die mehr als $0,02\%$ Al_2O_3 enthalten. (Ztschr. angew. Chem. 41. 702—04. Göttingen, Univ.) SIEBERT.

Organische Substanzen.

Friedrich Böck und Karl Beaucourt, *Über Fehlerquellen bei der organischen Mikroelementaranalyse*. Die Mikro-N-Best. nach DUMAS fällt oft um $0,4\text{--}0,7\%$ zu hoch aus. Es kam dies bei den Verss. des Vf. daher, daß die Hohlräume des groben, drahtförmigen CuO in der Kälte durch den CO_2 -Strom nicht vollständig von unabsorbierbaren Gasen befreit werden konnten. Als das CuO für einige Analysen im Rohr belassen wurde, wurden sehr gute Ergebnisse erzielt. Eine andere mögliche Fehlerquelle ist die Dissoziation des CuO in Cu_2O u. O_2 . Als Gegenmittel sollte nach DUBSKY-FUNK das Cu endständig gefüllt werden, doch ergab sich hier kein Vorteil gegenüber der mittelständigen Füllung nach PREGL, vielmehr war noch die Bldg. von CO aus CO_2 zu befürchten, die auch in einem besonders lang hingezogenen Vers. auftrat. Es wurde daher das Cu mittelständig belassen. Mit Hilfe eines durch Zeichnung wiedergegebenen App. wurde die Frage untersucht, ob nicht durch das Verbrennungsrohr Gase von außen hineindiffundieren, doch konnte nichts dergleichen festgestellt werden. Von Wichtigkeit ist auch die Entw. eines O_2 -freien CO_2 aus dem Kippapp., wofür besondere Vorschriften gegeben werden. Die Anwendung eines durchgehenden CO_2 -Stromes brachte keine Vorteile. Es scheinen sich bei der Analyse 2 Fehler zu kompensieren, ein negativer durch nicht völlige Überführung des N_2 ins Azotometer u. ein positiver durch Verunreinigung mit nicht absorbierbaren Fremdgasen. (Mikrochemie 6. 69—81. Wien, Techn. Hochsch.) BERLITZER.

Helmut Müller, *Zur Elementaranalyse stickstoffhaltiger Körper*. (Vgl. C. 1927. II. 1873.) An durchgeführten Rechnungen u. Beispielen wird gezeigt, wie in den meisten C-, H-, N- (sowie O-) haltigen Verbb. aus dem N-Geh. u. dem Vakatsauerstoff — diejenige O_2 -Menge, die eine Substanz bei völliger Verbrennung zu den Endprodd. des tier. Stoffwechsels noch aufzunehmen vermag, bestimmt titrimetr. durch Oxydation in H_2SO_4 u. KJO_3 — der C- u. H-Geh. berechnet werden kann. (Biochem. Ztschr. 188 [1927]. 56—64. Königsberg, Physiol. Inst., Univ.) LOHMANN.

B. Groák, *Mikrogesamtjodbestimmung und Jodbestimmung in organischen Säuren*. Bei dem Verf., für das in Ggw. von Br eine kleine Modifikation nötig ist, wird zuerst mit Na_2CO_3 u. KNO_3 verascht, dann mit alkal. Permanganat die letzten J-Spuren oxydiert. Nach dem Ansäuern wird dann auch die freiwerdende HNO_2 oxydiert. Weitere Maßnahmen dienen zur Entfernung des überschüssigen Nitrits u. Permanganats. Bei $0,4\text{--}0,5$ mg Gesamtjod höchstens 2% Fehler. (Biochem. Ztschr. 175 [1926]. 455—60. Wien, Med. Univ.-Klinik.) PFLÜCKE.

P. Ssokolow, *Über die quantitative Bestimmung von Anthrachinon im Gemisch mit Benzanthron*. Zur Best. kleiner Mengen Anthrachinon in Benzanthron ist die Methode von SIEBLISCH (Ztschr. angew. Chem. 41. 1248) nicht anwendbar, da Benzanthron in Hydrosulfitslg. l. ist. Vf. arbeitet eine andere Analysenmethode aus, die bei Anthrachinongehalten bis zu 10% herab fast theoret. Werte gibt. Sie beruht auf der leichteren Oxydierbarkeit von Benzanthron, das dabei zum Teil in *Anthrachinon-1-carbonsäure* übergeht, während Anthrachinon nicht angegriffen wird. Eine Bldg. von Anthrachinon bei der Oxydation des Benzanthrone findet entgegen dem Befund

von LIEBERMANN u. ROKA (Ber. Dtsch. chem. Ges. 41. 1425) nicht statt. Die Analyse wird so ausgeführt, daß die zu untersuchende Mischung (ca. 1 g) in 45 ccm Eg. gel. u. darauf am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt wird. In die sd. Fl. wird das Oxydationsgemisch (5 g CrO_3 + 5 ccm Eg. + 5 ccm H_2O) tropfenweise innerhalb 2 Stdn. zugefügt u. noch 2 Stdn. gekocht. Dann mit 400 ccm k. W. verd. Nach 1 Stde. filtriert, der Rückstand mit W. u. danach mit 1% NaOH gewaschen. Sodann wird der Rückstand in einen Kolben gespült u. mit 15 ccm einer 10%_{ig} Lsg. von Na-Hydrosulfit in 10% NaOH bei 70° behandelt. Rotfärbung ist ein Zeichen für Anwesenheit von Anthrachinon. Das Gelöste wird vom Ungelösten abfiltriert u. mit 5 ccm 30%_{ig} H_2O_2 oxydiert. Es fällt Anthrachinon aus, das filtriert, getrocknet u. gewogen wird. Wenn der Anthrachinongehalt des Benzanthrone mehr als 50—60% beträgt, kann die Behandlung des ersten Rückstandes mit Hydrosulfit wegfällen u. der Rückstand nach genügendem Waschen mit NaOH direkt gewogen werden. (Journ. chem. Ind. [russ.] 5. 308—09.) RÖLL.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

D. Migliacci, *Über die Farbreaktionen des Lecithins*. Dio von EKKERT (C. 1928. I. 1559. 2975) angegebenen Rkk. des Lecithins werden besprochen. (Boll. chim. farmac. 67. 324—25.) WILLSTAEDT.

Leonardo Beltran und Alberto Ibarra, *Empfindlichkeit der Reaktion von Otto auf Strychnin*. Bei Anwendung einer $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lsg. 1:100 u. allmählichem Abkühlen des Nd. liegt die Empfindlichkeitsgrenze bei einer Strychninkonz. von 1:150 000. (Quimica e Industria 5. 137. Buenos Aires.) RADT.

Ryuzo Iwatsuru, *Zur Mikrobestimmung des Blutreststickstoffs mittels Natriumhypobromit*. 0,2 ccm Blut (oder Serum oder Plasma) werden nach Zusatz von wenig NaF im 10 ccm-Meßzylinder mit 5 ccm H_2O versetzt. Nach vollkommener Hämolyse gibt man 0,4 ccm Na-Wolframatlsg. u. 0,4 ccm $\frac{2}{3}$ -n. H_2SO_4 hinzu. Filtration nach $\frac{1}{2}$ Stde. Filtrat darf nicht schaumig sein u. keine Eiweißbrk. mehr zeigen. 2,0 ccm werden unter Zusatz von 1 ccm konz. H_2SO_4 verascht. Vollkommene Veraschung nach 10 Minuten. Nach dem Erkalten werden 50 ccm H_2O zugefügt u. unter Zusatz von Methylrot wird mit 33%_{ig} NaOH neutralisiert. Der Überschuß der NaOH wird mit $\frac{1}{5}$ -n. H_2SO_4 versetzt u. nochmals mit 10 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH. Nach ca. 30 Minuten fügt man genau 1 ccm Na-Hypobromitlsg. unter Schütteln hinzu. Nach 10 Minuten kommen 1 ccm JK-Lsg. u. 2 ccm n. HCl hinzu, das ausgeschiedene freie J wird mit $\frac{1}{10}$ -n. Na-Thiosulfatlsg. unter Zusatz von 2—3 Tropfen Stärkelsg. zurücktitriert. Blindverss. zur Kontrolle notwendig. Erwähnenswert ist, daß an Stelle CuSO_4 bei der Veraschung Na-Wolframat besser wirkt. (Biochem. Ztschr. 195. 442—48. Osaka, Medizin. Akademie.) REWALD.

Helgi Tómasson, *Kalium im Blute gesunder Menschen. Nachuntersuchungen über die Kramer-Tisdallsche Methode zur Kaliumbestimmung*. Die meisten bisherigen Resultate über den K-Geh. im Blut dürften nicht genau zutreffend sein, besonders deuten die hohen Werte auf Analysenfehler hin. Am besten arbeitet man nach der KRAMER- u. TISDALLSchen Methode. Bei Ggw. größerer Mengen von Ammonverb. ist die Methode aber nicht anwendbar. Setzt man dem Serum KCl zu, so findet man die zugesetzte Menge nicht genau wieder! Bei 13 Personen wurden Normalwerte von 20,30 mg K pro 100 ccm Serum gefunden. Der niedrigste Wert ist 17,7, der höchste 22,1 mg. Bei Beginn der Menstruation findet man eine Erhöhung der Serum-K-Werte. Plötzliche forcierte körperliche Arbeit verändert die K-Werte des Serums nicht. (Biochem. Ztschr. 195. 475—85. Vordingborg [Dänemark], Staatsirrenanstalt Oringe.) REW.

San Yin Wong, *Colorimetrische Bestimmung von Eisen und Hämoglobin im Blut*. II. (I. vgl. C. 1923. II. 1208.) 0,5 ccm Blut + 2 ccm Fe-freie konz. H_2SO_4 schütteln, verd. mit etwa 20 ccm dest. W., Zusatz von 2 ccm 10%_{ig} Lsg. von wolfram-saurem Na, abkühlen, auffüllen auf 50 ccm. 20 ccm der filtrierten Lsg. werden in ein Reagensglas mit Marke bei 20 u. 25 ccm getan, in ein gleiches Glas tut man 1 ccm einer Standard-Fe-Lsg., die 10 mg-% Fe enthält, außerdem 0,8 ccm Fe-freie konz. H_2SO_4 u. füllt bis auf 20 auf. Zu beiden füge man 1 ccm der gesätt. Na-Persulfatlsg. u. 4 ccm einer 3-fach n. Rhodankaliumlsg. Die Genauigkeit des colorimetr. Vergleichs ist fast absolut. (Journ. biol. Chemistry 77. 409—12. Hongkong, Univ. Biochem. Dept.) F. MÜ.

Erik Jorpes und Henning Magnusson, *Die Anwendung von Pregls Mikroanalyse auf die Bestimmung der freien Phosphate im Blut*. 0,5 ccm Blutplasma wurde mit 1,5 ccm dest. W. verd. u. durch 0,5 ccm 20%_{ig} Trichloressigsäure enteivweißt.

Abgemessen wird in Mikropipetten mit mechan. Schraubeinstellung. P wird als Molybdat gefällt u. auf Mikrofilter abgesaugt, darauf mittels BUNGESCHER Waage gewogen. — Der Nichtlipoid-P in organ. Bindung betrug beim Erwachsenen 0,25 bis 0,35 mg-%, d. h. 4—9% des gesamten Nichtlecithin-P. — Das freie Phosphat betrug 3,44 mg-% P. (*Acta Paediatrica* 7 [1927]. Nr. 1—2. 14 Seiten Sep. Stockholm, Kinderklinik des Karolinska Inst.) F. MÜLLER.

Alvin R. Harnes, *Die colorimetrische Bestimmung des Lipoidphosphors im Blut*. Der Lipoidphosphor wird durch Hydrolyse mittels H_2SO_4 , die in dem BRIGGSschen Molybdat enthalten ist, in anorgan. P verwandelt. Dabei entsteht die blaue Farbe durch Red. Es wird mit einer Farblsg. colorimetr. verglichen. — 1 ccm Blutserum oder Plasma wird auf fettfreiem Filtrierpapier aufgesaugt, bei 50° getrocknet, mit 4 ccm $CHCl_3$ bei 75° 3 Stdn. lang extrahiert, 20 ccm dest. W. u. je 3 ccm von Molybdatlsg. mit Hydrochinon zugefügt. (Die Lsg.: 1. 5% Ammoniummolybdat in 5-n. H_2SO_4 . 25 g Ammoniummolybdat in 300 ccm H_2O lösen, sodann 75 ccm konz. H_2SO_4 hinzufügen u. mit 125 ccm H_2O verd. 2. Hydrochinonlsg.: 5 g Hydrochinon u. 25 g $KHSO_3$ werden in 500 ccm H_2O verd. 3. Standard-Phosphorlsg.: Man löst 219,3 mg KH_2PO_4 in 200 ccm W. u. füllt bis zu 1 l auf. 1 ccm der Standardlsg. entspricht 0,05 mg P.) (*Journ. biol. Chemistry* 77. 405—07. New York, Rockefeller Inst. Labb.) F. MÜLLER.

W. R. Bloor, *Bestimmung kleiner Mengen von Lipoiden im Blutplasma*. Auf 3 ccm Plasma wurde 50 ccm A.-Ä. benutzt (3 Teile 95%ig. A. u. 1 Teil Ä.), nach Veresterung zum zweiten Male extrahiert u. nach Vertreibung der letzten Spuren A. mit PAe. wieder extrahiert. Titration mit Thiosulfat u. KJ. (*Journ. biol. Chemistry* 77. 53—73. Rochester, Univ. Dept. of Biochem. School of Med. and Dent.) F. MÜLLER.

W. Starlinger, K. Späth und E. Winand, *Fortgeführte Untersuchungen über Maßanalyse, Aussatzbarkeit und spezifische Refraktion der Eiweißkörpergruppen des menschlichen Blutplasmas nebst Bemerkungen über die vergleichende Viscositätsuntersuchung des Blutserums*. Im Anschluß an frühere Arbeiten (C. 1926. I. 2817) erörtern Vf. auf Grund zahlreicher eigener Verss. das Leistungsvermögen der vereinfachten Gewichtsanalyse der Eiweißkörpergruppen, das Fällungsvermögen der wichtigsten Trennungssalze (Ammonium-, Magnesium- u. Na-Sulfat) in patholog. menschlichen Plasmen, schließlich die Eignung der Refraktometrie u. ihrer verwandten Verf. für die Maßanalyse der Eiweißkörper. (*Biochem. Ztschr.* 183 [1927]. 245—73. Freiburg i. Br., Univ.) PFLÜCKE.

G. Haselhorst, *Zur quantitativen Bilirubinbestimmung im Blutserum*. Beschreibung einer Modifikation an einem bereits früher vom Vf. angegebenen App. zur quantitativen Bilirubinbest. im Blutserum. Bezüglich Einzelheiten der Methode vgl. Original. (*Münch. med. Wchschr.* 75. 1076—77. Hamburg, Univ.) FRANK.

André Boivin, *Eine Anwendung der Mikrocarbonmethode von Nicloux auf die Bestimmung des Harnstoffs über Dixanthylharnstoff*. Man fällt Harnstoff als Dixanthylharnstoff u. bestimmt N durch Mikrokjeldahl. Statt dessen kann man auch C als CO_2 durch Oxydation durch $K_2Cr_2O_7$ bei Ggw. von Na_2SO_4 u. Einleiten der CO_2 in Baryt-W. bestimmen. Auf diese Weise wurden Mengen von 0,1—1 mg Harnstoff mit einem Fehler bis höchstens 3% bestimmt. (*Bull. Soc. Chim. biol.* 10. 684—98. Straßburg, Fac. Chimie Biol.) F. MÜLLER.

Paul Liebesny und H. Sehreyer, *Über den objektiven Nachweis des Alkoholrausches*. Beschreibung eines Verf. zum Nachweis von A. im Harn nach Zufuhr großer A.-Dosen. Bezüglich Einzelheiten vgl. Original. (*Wien. med. Wchschr.* 78. 832—35. Wien, Univ.) FRANK.

James Murray Luck, *Die Bestimmung des Aminosäuren-Stickstoffs in tierischen Geweben*. 4—5 g Muskel- oder andere Gewebe werden in fl. Luft gefroren, zerrieben, 3 g davon in kochende 0,01-n. Essigsäure gebracht, 7 Min. im Wasserbad gelassen u. nach Abkühlen 3 ccm 50%ig. Trichloressigsäure zugesetzt. Nachdem auf 50 ccm aufgefüllt ist, wird nach $\frac{1}{2}$ Stde. 2 g Infusorienerde zugefügt, geschüttelt u. filtriert. 35 ccm werden auf 10 ccm konz., 10%ig. NaOH-Lsg. bis gegen Phenolphthalein alkal. zugegeben, 2 Min. gekocht, mit Eisessig angesäuert u. auf 1 ccm konz. Im Rückstand wird der Aminosäuren-N im VAN SLYKE-App. bestimmt. (*Journ. biol. Chemistry* 77. 1—12. Stanford Univ. Chem. Dept.) F. MÜLLER.

R. Wernicke, F. Modern und C. M. Scotti, *Biologische Messung des Insulins*. Gruppen von 20—30 weißen Mäusen werden mit wechselnden Konz. des zu messenden Insulins injiziert, bis der Prozentsatz der an Hyperglykämie erkrankten Tiere jeder

Gruppe derselbe ist, wie bei einer mit Standardinsulin ($\frac{1}{10}$ klin. Einheit) behandelten Gruppe. Der so gewonnene Wert wird an Kaninchen durch Best. der Anfangs- u. Endglykämie im Vergleich mit Kaninchen, die mit Standardinsulin behandelt sind, genauer ermittelt. Die Insulinlsgg. müssen $\frac{1}{100}$ Trikresol enthalten u. an HCl 0,01 n. sein; schwache Lsgg. (1 klin. Einh./ccm) können mit physiolog. NaCl-Lsg. verd. werden. (Anales Asoc. quim. Argentina 15 [1927], 324—36. Buenos Aires, Bakteriolog. Inst.) RADT.

S. Kroll, *Die Prüfung des Emetin hydrochloricum nach Vorschrift des D. A. B. VI.* Die im D. A.-B. 6 zur Isolierung der Emetinbase aus dem salzsauren Salz verwendete KOH wäre nach Unters. des Vf. besser durch NH_3 zu ersetzen, da sich der KOH- bzw. K_2CO_3 -Geh. der Base schlecht auswaschen läßt, u. da ferner das Emetin verunreinigende Cephaclin in KOH l. ist u. so bei der F.-Best. der Emetinbase nicht erfaßt werden kann. NH_3 fällt sowohl Emetin als auch Cephaclin aus ihren Salzen u. außerdem ist das NH_4Cl leichter auszuwaschen als überschüssige KOH. — Der in der Literatur zwischen 68 u. 74° angegebene F. war bei den vom Vf. untersuchten Präparaten stets höher als bei 68°. (Apoth.-Ztg. 43. 791. Berlin-Britz, J. D. RIEDEL A.-G.) L. JOSEPHY.

R. R. Bennett, *Eine Bemerkung über Calciumbromid, B. P. C.* Der Artikel über CaBr_2 im British Pharmaceutical Codex sollte genauere Angaben über W.-Geh. u. CaBr_2 -Geh. des Salzes machen. Vf. schlägt die Fassung der U. S. P. X. vor (hydriertes Salz mit 84—86% CaBr_2). (Pharmac. Journ. 120. 563.) L. JOSEPHY.

Fischer und Horkheimer, *Über die Prüfung der Arzneigläser.* An Stelle der Arzneibuchmethode zur Prüfung von Arzneigläsern wünschen Vff. eine genauere qualitative Feststellung der Alkaliabgabe von Arzneigläsern. Vff. geben dazu zwei Verff. an, ein titrimetr. u. ein colorimetr. Zur pH -Best. erwies sich Bromthymolblau als sehr brauchbar. (Pharmaz. Ztg. 73. 777—78. Nürnberg, Städt. Krankenhaus-Apotheke.) L. JOSEPHY.

—, *Coniumhaltiges Anispulver.* Hinweis auf die Mitt. von AYE (vgl. C. 1928. II. 374). (Schweiz. Apoth.-Ztg. 66. 307—08.) L. JOSEPHY.

[russ.] **B. Bysow**, *Analytische Chemie.* 3. Aufl. Tl. 2. Qualitative Analyse. Leningrad: Wissenschaftl.-chem.-techn. Verlag 1928. (90 S.) Rbl. 0.60.

[russ.] **T. Lidow**, *Gasanalyse.* 2. Aufl. Leningrad: Wissenschaftl.-chem.-techn. Verlag 1928. (331 S.) Rbl. 5.60.

[russ.] **A. Menschutkin**, *Analytische Chemie.* 14. Aufl. Moskau und Leningrad: Staatsverlag 1928. (527 S.) Rbl. 5.—.

Karl Erich Schuntermann, *Chemische und mikrochemische Untersuchungsmethoden.* Leitf. f. d. klin. Diagnostik. München: Verlag d. Arztl. Rundschau. O. Gmelin 1928. (VIII, 174 S.) 8°. M. 5.—; Lw. M. 6.50.

Wlred W. Scott, *Elements of qualitative chemical analysis.* New York: Van Nostrand 1928. (169 S.) 12°. Lw. \$ 1.60.

H. Angewandte Chemie.

IV. Wasser; Abwasser.

Hans Balcke, *Maßnahmen zur Verhütung von Gaszerstörungen in Heizungs- und Warmwasserbereitungsanlagen.* Vf. erörtert die Korrosionsgefahren durch den Gasgeh. völlig entharteten oder von vornherein weichen W., den wesentlichen Unterschied zwischen den Zerstörungen von Fe durch O_2 — örtliche pockennarbige u. kraterartige Vertiefungen — u. CO_2 — flächenweise Porosität — u. bespricht dann die von der Firma BALCKE-Bochum ausgearbeiteten Verff. zur Entgasung von W.: 1. Auf k. Wege für k. W. ohne Wärmearaufwand. 2. Auf halb k. Wege für w. W. ohne u. mit Wärmearaufwand. 3. Auf w. Wege mit Abwärmeverwertung. Die erforderlichen Apparaturen werden an Hand ausgeführter kleinerer u. größerer Anlagen beschrieben. (Gesundheitsing. 51. 449—52. Berlin.) WOLFFRAM.

H. W. Streeter, *Durch Abwasser verunreinigtes Oberflächenwasser als Speisewasser von Wasserversorgungen.* Die immer weiter fortschreitende Verunreinigung der Oberflächenwässer in vielen Gegenden der Vereinigten Staaten nötigt zur Vorbereitung besonderer Schutz- u. Überwachungsmaßnahmen im gesundheitlichen Interesse. (Publ. Health Reports 43. 1498—1522. Washington, Staatl. Gesundheitsamt.) SPLITTGERBER.

P. May, *Explosionen in städtischen Kanälen*. Vf. stellt die durch eine Rundfrage bei 43 deutschen Großstädten ermittelte Zahl, Art, Ursache u. Folgen von Explosionen in städt. Kanälen zusammen u. bespricht die Maßnahmen zur Verhütung der vor allem durch Zulauf leichtflüchtiger Motorbetriebsstoffe erwachsenden großen Gefahren, insbesondere die Bauarten zuverlässiger Abscheider, ihren Einbau in die Entwässerungen von Garagen usw. u. die einwandfreie Überwachung. (Gesundheitsing. 51. 457—60. Düsseldorf.) WOLFFTRAM.

David Ellis, *Gleichstellung biologischer und chemischer Arbeit bei der Untersuchung verunreinigter Wässer*. Überblick über chem. u. bakteriolog. Methoden zur Unters. verunreinigter Wässer. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 4. 291—94.) SIEBERT.

W. Blumenberg, *Über den Indoltiter nach Gersbach zur Begutachtung von Wasserproben*. Die Indolrk. ist zur Beurteilung von Fäkalverunreinigung des W. nicht unbedingt zuverlässig. Nach Unters. des Vf. bilden 6,7% der von ihm geprüften Colibazillen kein Indol. Auf der anderen Seite gibt es eine Reihe indolbildender, den Endoschen Fuchsinagar rötender Keime aus der Gruppe *Bacillus cloacae*, die eine nicht vorhandene Verunreinigung des W. vortauschen können. Es ist daher die Best. des Colititers vorzuziehen. (Ztrbl. Bakter., Parasitenk. I. Abt. 107. 386—92. Bonn, Hyg. Inst.) SCHNI.

Edwin B. Powers, *Eine einfache colorimetrische Methode zur Bestimmung der CO₂-Tension und der gelösten freien Kohlensäure, Bicarbonate und Carbonate von natürlichen Wässern an Ort und Stelle. Theoretische Erläuterungen*. Zur Ermittlung der einzelnen Angaben wird die Gleichung $C_H = (K \cdot k_{\text{gas}} \cdot P)^n$ zugrunde gelegt; hierin entspricht C_H dem reziproken p_H , $K = 3,04 \cdot 10^{-7}$, $k_{\text{gas}} = 0,04415$, $P =$ Druck in % einer Atmosphäre. Die Entstehung der Formel wird im einzelnen abgeleitet; die Arbeitsweise beschrieben. (Ecology 8 [1927]. 333—38. Sep. Knoxville, Tennessee- Univ., Zoolog. Inst.) SPLITZERBER.

V. Anorganische Industrie.

N. Juschkewitsch, *Die Gewinnung von Ammoniak auf dem Wege der direkten Synthese*. II. (I. vgl. C. 1928. II. 706.) Nach einem histor. Überblick über frühere Verss. zur Synthese von NH₃ aus den Elementen werden die Ergebnisse der Arbeiten von HABER, NERNST, CLAUDE, LARSON u. DODGE über die Gleichgewichtsverhältnisse im System $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ besprochen. (Journ. chem. Ind. [russ.] 5. 177 bis 184.) RÖLL.

E. Britzke und A. Dunajew, *Die Gewinnung von Ammoniumphosphat durch Reaktion der oxydierten Gase der Phosphordestillation mit Ammoniak*. Die Verss. der Vff. bezweckten die Feststellung, ob sich ein dem „Ammophos“ der I.-G. entsprechendes Prod. aus den bei der Gewinnung von P im elektr. Ofen nach BRITZKE entweichenden P-Oxyden mit H₂O u. NH₃ gewinnen läßt. Es erwies sich dazu als notwendig, die Gleichgewichtsbedingungen des Systems (HPO₃)_x-H₂O-NH₃ zu untersuchen. Die Bldg. von Phosphaten in einem solchen System zerfällt in 2 Rk.-Stufen: die Vereinigung von NH₃ mit der *Metaphosphorsäure* oder ihren Hydraten u. die Anlagerung von W. an Metaphosphorsäure oder Meta- u. Pyrophosphat. Der Verlauf der ersten Rk. wurde am System $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ durch Messung der Partialdrucke des NH₃ bei verschiedenen Temp. u. die Analyse der bei Entfernung des abdissoziierenden NH₃ zurückbleibenden Salze verfolgt. Es zeigt sich, daß bei niederen Temp. die Rk. reversibel nach obiger Gleichung verläuft. Bei gesteigerter Temp. setzt nach Ablauf der Abspaltung des ersten NH₃-Mol. weitere Dissoziation ein, die zu tert. Phosphat u. schließlich zu Metaphosphat führt. Die *Dissoziationswärme* von $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ wurde zu 19,26 cal bei 117,5° bestimmt, was mit dem aus thermochem. Daten berechneten Wert von 21,44 cal bei 20° annähernd übereinstimmt. Bei dieser Gelegenheit wurde auch die *Lösungswärme* von $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (—3,40 cal) u. $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (—3,61 cal) bestimmt. — Der zweite Teil der Bldg. von Phosphat aus Metaphosphat, die Hydratisierung der Metaphosphorsäure u. ihrer Salze, wurde in Übereinstimmung mit den Angaben in der Literatur als sehr wechselvoll gefunden. Offenbar hängt die Hydratisierung in überwiegendem Maße von der Entstehungsart der Metaphosphorsäure u. ihrer molekularen Assoziation zusammen. — Für die techn. Auswertung der Verss. ergab sich, daß NH₄H₂PO₄ aus P₂O₅, NH₃ u. H₂O mit 100% Ausbeute entsteht, wenn die beiden ersten Komponenten in stöchiometr. Verhältnis bei Temp. bis 130° aufeinander einwirken. Bei Überschuß von NH₃ u. H₂O entsteht in wachsender Menge (NH₄)₂HPO₄, so daß durch Variation der NH₃-Menge

im Rk.-Gemisch jedes gewünschte Mischungsverhältnis von prim. u. sek. Phosphat hergestellt werden kann. Die Bldg. des prim. Phosphates verläuft momentan, so daß die Strömungsgeschwindigkeit des Rk.-Gemisches für den Verlauf der Rk. ohne Einfluß ist; die Geschwindigkeit der Bldg. von sek. Phosphat ist geringer u. hängt von der Temp. u. dem Partialdruck des NH_3 im Gemisch ab. Die HPO_3 -Konz. ist auf den Rk.-Verlauf ohne Wrkg., so daß auch in Gasen mit geringer Konz. an HPO_3 die Ausbeute quantitativ ist. Das gewonnene Ammoniumphosphat bildet sich in Rauchform u. läßt sich nur in COTRELL-App. niederschlagen. Es ist von hoher Reinheit u. feinkristallin. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal Chimitscheskoi Promyschlennosti] 5. 161—70.) RÖLL.

Resartor, Aktive Kohlen, entfärbende Kieselsäuren und Erden. Die Angaben ANTENAYs (C. 1928. II. 177), daß bei der Wiedergewinnung flüchtiger Lösungsmm. die Kondensation nur geringe Ausbeute gäbe u. fast überall verlassen worden sei, ist unzutreffend. Es können vielmehr hiermit Ausbeuten an wiedergewonnenen Lösungsmitteln von 60—90% erhalten werden, auch ist die Kondensation für diese Zwecke keineswegs verlassen. (Ind. chimique 15. 238—39.) RÜHLE.

F. Wolf und W. Jatlow, Untersuchung der Bedingungen für die chemische Verarbeitung der Kalisalze von Solikamsk. I. u. II. Vff. besprechen ausführlich die Löslichkeitsverhältnisse u. Gleichgewichtsbedingungen in den Systemen $\text{KCl-NaCl-H}_2\text{O}$ bzw. $\text{KCl-NaCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ u. die Anwendung der Forschungsergebnisse auf die Verarbeitung des Rohsalzes von Solikamsk ($\text{KCl} + \text{NaCl}$ mit etwas MgCl_2). Anschließend wird das in Deutschland übliche Arbeitsverf. besprochen sowie die notwendige Apparatur zusammengestellt. (Journ. chem. Ind. [russ.] 5. 171—77. 274—79. Zentrallab. d. Chemiestrutes Nord.) RÖLL.

J. Adadurov, Die Gewinnung von reinem Bariumchlorid aus unreinem technischen Produkt und über Laboratoriumsarbeiten über die Gewinnung von Blancifixe. BaCl_2 läßt sich von Verunreinigungen durch PbCl_2 u. FeCl_2 durch Kochen mit HCl befreien, in der die beiden letzteren l., BaCl_2 dagegen unl. ist. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal Chimitscheskoi Promyschlennosti] 5. 219—20.) RÖLL.

W. U. Behrens, Säureeigenschaften von entbasten künstlichen und Bodenpermutiten. Vf. schließt aus seinen Verss., daß ein entbaster Permutit Wasserstoffionen enthält u. eine echte Säure darstellt. Aus der pH von Permutitsuspensionen in verschiedenen Elektrolyten errechnet Vf. die „Dissoziationskonstante“ der „Permutitsäure“ zu einer Größe, die dem k der ersten Dissoziationsstufe der H_2CO_3 entsprechen soll, obwohl Vf. selbst feststellt, daß der pH der Suspension stark von Art u. Konz. des Elektrolyts abhängt. (Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung Abt. A. 11. 281. Königsberg, Univ.) TR.

Dr. Alexander Wacker Ges. für elektrochemische Industrie G. m. b. H., München, Darstellung von Alkalimetall durch schmelzflüssige Elektrolyse von Alkalimetallchlorid, besonders Darst. von Na aus NaCl , dad. gek., daß Alkalimetallchlorid, besonders NaCl , verwendet wird, welches beim Eindampfen der durch Elektrolyse wss. Alkalichloridlgg. gebildeten Lauge ausfällt, wobei die in dem Salz etwa noch enthaltenen Reste von Alkalihydrat zweckmäßig durch Waschen mit W., Salzlgg. oder Neutralisieren mit HCl entfernt werden. — Die bisher übliche Verwendung eines Alkalichlorids von hohem Reinheitsgrade ist nicht erforderlich. (D. R. P. 461 694 Kl. 40c vom 18/6. 1925, ausg. 26/6. 1928.) KÜHLING.

VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

F. Honcamp, Justus von Liebig als Begründer der Agrikulturchemie. Anlässlich der 125. Wiederkehr seines Geburtstages am 12. Mai 1928. Überblick über die Bedeutung der Lehren u. Unterr. J. v. LIEBIGs für die Agrikulturchemie. (Ztschr. angew. Chem. 41. 463—67. Rostock.) SIEBERT.

Arao Itano und Satiyo Arakawa, Wissenschaftliche Betrachtungen des Itanoprozesses. I. Allgemeine Beschreibung, Wesen der Gärung und gesundheitliche Bedeutung. (Vgl. C. 1927. I. 1819.) Vorläufige Mitt. über eine Heißvergärung von cellulosehaltigen Abfallstoffen bei 75—80° zu Düngezzwecken. (Ber. Ohara-Inst. landwirtschaftl. Forsch. 3. 497—504.) TRÉNEL.

Joseph D. Haynes, Die Ausnützbarkeit verschiedener Formen von Schwefeldüngern. Schwarzer Gasschwefel ist metall. S fast gleichwertig. Auf Alkaliböden erhöht S die Mikroflora des Bodens, wahrscheinlich durch Veränderung der Rk. zum

Neutralpunkt (1 *t*/Sacre änderte den pH eines Alkalibodens von 9,5 nach 7,8). (Soil Science 25. 447—52. Oregon Agric. Coll.) TRÉNEL.

K. Liideman, *Kaliversuche und Kalianwendung in Estland*. Vf. berichtet über den günstigen Einfluß der K- u. P-Düngung in Estland. Die Verss. mit Klee, Kartoffeln, Sommerkorn u. auf Wiesen u. Weiden haben so günstige Ergebnisse gezeitigt, daß die Anwendung von K u. P auf esn. Böden rentabel erscheint. (Ernährung d. Pflanze 24. 201—06. Vers.-Stat. Kuusiku.) TRÉNEL.

M. Popp, *Kalidüngungsversuche auf Hochmoor*. Am besten hat sich von den angewendeten Salzen (50%ig. Kalidüngesalz, Kalimagnesia u. Kalimischsalz) die Kalimagnesia bewährt. Vf. empfiehlt die Gabe kurz vor der Einsaat zu geben. Der Mehrertrag bei Kalidüngung auf jung kultiviertem Hochmoor ist sehr beträchtlich. (Ernährung d. Pflanze 24. 217—20. Vers.- u. Kontr.-Stat. Oldenburg.) TRÉNEL.

Walter Hillkowitz, *Absorptionserscheinungen bei sauren Böden*. 1. Vf. behandelt einen Lehm Boden mit 0,1-n., 0,04-n., 0,02-n. u. 0,01-n. HCl. Nur bei Einw. von 0,1-n. HCl wird Al gel. Titrationsazidität u. [H⁺] nahmen mit steigender Entbasung zu. Den entbasten Boden behandelt Vf. darauf mit folgenden Salzen NH₄Cl, (NH₄)₂SO₄, KCl, CaCl₂ u. Phosphaten u. bestimmt die Adsorption. Mit zunehmender Entbasung nimmt die Adsorption kontinuierlich ab, bei CaCl₂ dagegen zu. Die Adsorption von Phosphorsäure hängt von der Art des Phosphats ab. (NH₄)₂HPO₄ wird vom unbehandelten Boden am stärksten adsorbiert, während Ca(H₂PO₄)₂ erst adsorbiert wird, wenn der Boden so weit entbast ist, daß „Austauschazidität“ nachweisbar ist. 2. Die gleichen Beobachtungen wurden mit in 0,1-n. Essigsäure abgebautem Permutit gemacht. 3. Durch „Neutralisation“ konnte die alte Adsorptionskapazität nicht völlig wiederhergestellt werden. Diese Erscheinung prägte sich am Permutit deutlicher aus als am Boden. 4. Ein Vergleich verschiedener Methoden zur Best. der adsorptiv gebundenen Basen erbrachte die Brauchbarkeit lediglich der Methode von SEDWIZ-HISSINK. 5. Vf. gibt eine einfache Methode zur Best. des austauschbaren Ca in CaCO₃-freien Böden an; 100 g Boden werden 1 Stde. mit 250 ccm n. KCl geschüttelt; der Ca-Geh. in 125 ccm × 2,5 ergibt die gesuchte Größe. 6. Die austauschfähigen Basen werden wie folgt bestimmt: Man schüttelt 50 g Boden 1 Stde. mit 0,1-n. HCl u. titriert mit 0,1-n. NaOH zurück. Die durch den Boden verbrauchte HCl ist ein Ausdruck für die gesamten austauschfähigen Basen. Anwesenheit von Ca⁺⁺ macht die Methode unbrauchbar. (Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung Abt. A. 11. 229—64. Bonn, Landw. Hochsch.) TRÉNEL.

C. H. Wright, *Die spezifische Leitfähigkeit von Bodenauszügen*. Die spezif. Leitfähigkeit des Bodens ist am höchsten im März u. am kleinsten im Juni. 6 vergleichende Beobachtungen in Baumwollkulturen zeigen, daß % ein Merkmal für die Fruchtbarkeit des Bodens ist. (Journ. agricult. Science 18. 186—93. Agric. Dep. Nigeria.) TRÉNEL.

F. Hengl und P. Reckendorfer, *Der Schwefelgehalt des Bodens und seine Beziehung zur Pflanze. Ein Beitrag zur Rauchschadensexpertise*. Vff. untersuchen die Wechselbeziehungen zwischen dem Boden, dessen Düngung u. der Zus. der Pflanzen. Die Verss. zeigen, daß der natürliche Schwefelgeh. der Pflanzen aus verschiedenen Böden größer sein kann als der durch die Einw. von Rauchgasen hervorgerufene, und daß auch die Düngung eine merkliche Beeinflussung des Schwefelgeh. hervorruft. Bei der chem. Pflanzenunters. auf Rauchschäden müssen deshalb die Boden- u. Düngungsverhältnisse herangezogen werden. (Fortschr. d. Landwirtschaft. 3. 598 bis 600. Wien, Bundesanst. f. Pflanzenschutz.) TRÉNEL.

Joseph D. Haynes, *Untersuchungen mit Schwefel zur Verbesserung von Alkaliböden*. Abwechslendes Trocknen u. Befeuchten erhöht die Durchlässigkeit schwarzer Alkaliböden. Behandlung mit S erhöht die Durchlässigkeit ebenfalls u. verringert die Alkalinität (von pH 10,8 auf pH 8,3). Die Durchlässigkeit nimmt mit der Zeit wieder ab. (Soil Science 25. 443—46. Oregon State Agric. Coll.) TRÉNEL.

J. C. B. Ellis und C. G. T. Morison, *Der Ammoniak-Stickstoff von Torf und Humusböden*. II. Durch Trocknen wird der Geh. an durch W. extrahierbarem Ammoniakstickstoff erhöht, weil die Adsorptionskraft der Kolloide geschwächt wird. (Journ. agricult. Science 18. 346—49. Oxford, School of Rur. Ec.) TRÉNEL.

H. Vageler, *Der Kaligehalt der ostpreussischen Böden nach Feldversuch und Neubauer methode*. Vf. berichtet über vergleichende Verss. zur Feststellung der Kalibedürftigkeit der Böden nach beiden Methoden. Eine Übereinstimmung ist in der großen Mehrzahl aller Fälle zu verzeichnen, jedoch ist ein abschließendes Urteil über



die Brauchbarkeit der NEUBAUER-Methode noch nicht möglich. (Ernährungspflanze 24. 220—21. Königsberg, Bäuerl. Versuchsringe.)

Sante Mattson, *Das CaCO_3 -Bodengleichgewicht und der Kalkbedarf.*

1 g eines elektrodialysierten Sharklybodens in Pergamentpapierhülsen in einem Brei von CaCO_3 u. bestimmt das adsorbierte Ca nach 1, 3, 7, 8 u. 14 Tagen. Nach 7 Tagen ist das Gleichgewicht erreicht u. das aufgenommene Ca äquivalent den (früher bestimmten) „austauschbaren“ Basen. Vf. schlägt deshalb diese Methode vor, um den Kalkbedarf eines Bodens zu bestimmen. (Soil Science 25. 429—31. U. S. Dep. of Agric.)

TRÉNEL.

F. Stellwaag, *Der Weinbau im Existenzkampf gegen Schädlinge.* Die Bekämpfung der Schädlinge erfolgt heute lediglich durch chem. Präparate, so der Peronospora durch Cu-Salze, des Mehltau mit S-Pulver von bestimmter Feinheit, von Heu- u. Sauerwurm mit Nicotin u. As-Verbb. (Ztschr. angew. Chem. 41. 806—9. Neustadt, Hdt. Staatl. Lehr- u. Forschungsanst. f. Wein- u. Obstbau.)

GROSZFELD.

Paul Cazeneuve, *Zu der Gesetzesvorlage über die Bekämpfung des Betruges im Handel mit Insekten und Pilze tötenden Mitteln.* Forderung genauer Angaben über den Wirkungswert solcher Mittel, z. B. von Pyrethrum. Hinweis auf die hohe Wirksamkeit von *Derris elliptica* u. *D. uliginosa* als Bekämpfungsmittel für Insekten u. Pilze. (Ann. Falsifications 21. 261—66.)

GROSZFELD.

G. Hilgendorff, *Über chemische Mittel zur Bekämpfung der Pflanzenkrankheiten.* Erörterung der verschiedenen Beizverf. für Saatgut u. der Spritz- u. Stäubemittel zur Insektenbekämpfung. (Ztschr. angew. Chem. 41. 801—05. Berlin-Dahlem, Biol. Reichsanst.)

GROSZFELD.

G. Waguët, *Über die Anwendung des Natrium- und Kaliumbisulfats in der Landwirtschaft.* Vf. bespricht die Herst. u. Eigg. von NaHSO_4 u. KHSO_4 u. deren techn. Verwendung in der Landwirtschaft zur Zerstörung von schädlichen Pflanzen. Während die Verwendungsmöglichkeit von Na-Bisulfat nur begrenzt ist, hat sich der Gebrauch von K-Bisulfat als wirkungsvoll u. ökonomischer erwiesen als die Anwendung von H_2SO_4 . (Rev. Produits chim. 31. 401—03. Beauvais, Landw. Inst.)

SIEBERT.

Maurice François und Laure Seguin, *Flüssige, mit Wasser mischbare Insektentötungsmittel; Alkohol; Quecksilber und Formol; Pikrinsäure, Nicotin; Knoblauchsft.* (Vgl. C. 1923. II. 598.) Einzelangaben für die Prüfung u. Unters. genannter Stoffe. (Ann. Falsifications 21. 282—86.)

GROSZFELD.

Thorel, *Die Bestimmung des Stickstoffes in seinen verschiedenen Formen in allen Düngemitteln und im besonderen in den zusammengesetzten, Harnstoffe und Cyanamid enthaltenden Mischdüngern.* Vf. bestimmt Nitrat-N u. Global-N (NH_3 + organ. N) u. schließlich den organ. N (unl. in W.) für sich, NH_3 -N (NH_4 -Salze + Harnstoff + Amidsalze usw.) aus der Differenz der beiden letzteren. Angabe genauer Arbeitsvorschriften. (Ann. Falsifications 21. 257—61.)

GROSZFELD.

K. Utescher, *Chemische Bodenanalyse und Molekularverhältnis.* Die Unters. zeigen die große Schwierigkeit, die SiO_2 des verwitterten Bodenanteils zu bestimmen. Das Verf. der Preuß. Geol. Landesanstalt liefert ein Molekularverhältnis, das gut mit der Bodenrk. u. den Austauschaziditätswerten übereinstimmt. Das Verf. wird im Anhang genau beschrieben. (Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung Abt. A. 11. 265 bis 281. Berlin, Geol. Landesanst.)

TRÉNEL.

Ruby C. Groves, *Die mechanische Analyse von schweren eisenhaltigen Böden.* (Journ. agricult. Science 18. 200—05.)

TRÉNEL.

Alfred Uhl, *Die Ermittlung des Kalkbedarfs der Böden.* Vf. diskutiert die diesbzgl. Arbeiten von TRÉNEL u. tritt für die potentiometr. Titration des Kalkbedarfs der Böden mit Kalkwasser ein. Er beschreibt eine behelfsmäßige Apparatur unter Verwendung eines Kopfhörers als Nullinstrument. (Fortschr. d. Landwirtschaft. 3. 541—44. Wien, Landw. Bundesanst.)

TRÉNEL.

George J. Bouyoucos, *Mechanische Bodenanalyse in 15 Minuten.* Der Vergleich seiner Hydrometermethode mit den bekannten Methoden zeigt sehr gute Übereinstimmung bei 30 verschiedenen Böden (vgl. C. 1927. II. 1198). (Soil Science 25. 473—80. Michigan Agric. Exp. Stat.)

TRÉNEL.

Moyer D. Thomas, *Austauschbare Basen in Beziehung zur Teilchengröße bei der mechanischen Bodenanalyse.* Vf. unterwirft in einer früheren Arbeit mit Neutralsalzen u. HCl präparierte Böden der mechan. Bodenanalyse nach JENNINGS, THOMAS u. GARDNER u. studiert den Einfluß einer 8-std. Vorbehandlung mit 0,5%ig. Na_2CO_3 -Lsg. auf die Teilchengröße. Der mit Na gesätt. Boden zeigte den höchsten Dispersions-

grad; in Ausnahmefällen wirkten NH_4 - u. AlCl_3 -Lsgg. stärker ein als Na^+ . Am stärksten wirkte Na_2CO_3 -Lsg. auf den mit Ca^{++} gesätt. Boden, am geringsten auf den mit Mg^{++} ein. Vf. schließt aus seinen Verss., daß eine zweckmäßige Vorbehandlung des Bodens zur mechan. Bodenanalyse die Einw. von verd. HCl mit nachfolgender Na_2CO_3 -Lsg. ist. (Soil Science 25. 419—27. Utah Agric. Exp. Stat.) TRÉNEL.

B. Dirks und F. Scheffer, *Vergleichende Untersuchungen über das Nährstoffbedürfnis der Kulturböden*. 1. Bzgl. *N* wurden 80 Böden nach den Methoden von KÖNIG-HASENBÄUMER u. MITSCHERLICH geprüft. Mit einer Ausnahme waren die Ergebnisse qualitativ in Übereinstimmung. 2. Bzgl. *K* gingen die Ergebnisse nach NEUBAUER-SCHNEIDER u. KÖNIG auseinander; die Methode KÖNIG ergab stets zu niedrige Werte. Die Methode NEUBAUER haben Vf. abgeändert; sie trocknen den Boden vor der Best., um „das Carbonat der Bodenlsg. (das Vff. für die Störung der Nährstoffaufnahme verantwortlich machen) auf ein Minimum zurückzudrängen“. 3. Bzgl. *P* wurden folgende Verff. geprüft: NEUBAUER, NEUBAUER abgeändert nach DIRKS, KÖNIG, LEMMERMANN, BLANCK, NIKLAS u. eigenes Verf. im Vergleich zu MITSCHERLICH. Die Citronensäuremethoden zeigten mit dem Gefäßverf. nach MITSCHERLICH nur eine Übereinstimmung bis zu 70%, die Methode NEUBAUER nach der Abänderung von DIRKS nur eine Übereinstimmung bis zu 84%. Methode NIKLAS machte techn. Schwierigkeiten. Die beste Übereinstimmung mit MITSCHERLICH (87,50%) zeigte das Verf. der Vff. Sie schütteln basenreiche Böden mit einer Ca -Bicarbonatlsg. (1 g CaCO_3 in 75 ccm mit CO_2 gesätt. W.) u. saure Böden mit CO_2 -freiem W. aus. Ergibt ein Boden im W.-Auszug den größeren Wert, so ist er basenarm. „Unterschreitet die Löslichkeit die Testzahl 8 (= 0,3 mg), so ist der Boden als bedürftig anzusprechen“. (Landwirtschl. Jahrbch. 67. 779—821. Halle, Univ.) TRÉNEL.

P. E. Turner, *Eine Untersuchung der Methode von Page und Williams zur Bestimmung des Sättigungszustandes der Böden*. Vff. schlägt vor, den behandelten Boden anstatt mit 2 l mit 3 l auszuwaschen oder nur 10 g Boden anzuwenden. Die Rk. verläuft nicht vollständig; aus diesem Grunde muß die Methode HISSINK ungenau sein. (Journ. agricult. Science 18. 257—65. Coll. of Trop. Agric. Trinidad.) TRÉNEL.

A. Gehring, *Über die Methode Gehring-Wehrmann zur Bestimmung des Kalksättigungsgrades des Bodens*. (Ernährung d. Pflanze 24. 206—09. — C. 1927. I. 2362.) TRÉNEL.

S. H. Beckett, *Der Gebrauch von hochviscosen Flüssigkeiten zur Bestimmung des spezifischen Gewichts der Böden*. Vf. verwendet schwere Schmier- u. Brennstofföle u. Zuckersirup zur Best. der D. Die Ergebnisse sind bis zur 1. Dezimale genau. (Soil Science 25. 481—83. California Agric. Exp. Stat.) TRÉNEL.

C. H. Gadd, *Eine einfache Methode zur Bestimmung der $[\text{H}^+]$ von getrübbten Böden und anderen Lösungen*. Um den pH getrübbter Lsgg. colorimetr. bestimmen zu können, fügt Vf. solange zu den mit Indicator nach CLARK versetzten Bodenlsgg. eine Pufferlsg., bis der Farbton der reinen Bodenlsg. erhalten bleibt. Dann ist der pH der Bodenlsg. = der der angewandten Pufferlsg. (Journ. agricult. Science 18. 206—08.) TRÉNEL.

H. H. Croucher, *Farbstoffadsorption durch Aluminiumhydrate in Böden*. Die vorläufigen Verss. des Vf. sollen die Grundlagen schaffen, um in laterit. Böden die freie Tonerde schnell bestimmen zu können. Unter den sauren Farbstoffen scheint *Biebricher Scharlachrot* am geeignetsten für diesen Zweck zu sein; unter den bas. hat Vf. vorläufig *Jodgrün* ausgewählt. (Journ. agricult. Science 18. 350—62. Coll. of Trop. Agric. Trinidad.) TRÉNEL.

L. L. English, Some properties of oil emulsions influencing insecticidal efficiency. Urbana, Ill. State of Ill.: Dept. of Registration & Educ. 1928. 8°.

Wilhelm Kleberger, Grundzüge der Pflanzenernährungslehre und Düngerlehre. Tl. 2, Bd. 3. Hannover: M. & H. Schaper 1928. gr. 8°. 2, 3. Die Düngung d. landw. Kulturpflanzen. d. Düngungsversuchswesen u. d. landw. Statik. (XIII, 356 S.) M. 14.—; geb. M. 16.50.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

J. H. Every, *Die Römer stellten Eisen in England her*. Vf. beschreibt an Hand von Abbildungen die Gußstücke seiner Privatsammlung, die aus dem frühen Mittelalter u. vordem herkommen, u. bespricht dann die damalige Herstellungsweise. (Foundry 56. 523—26. Lewes, Sussex.) WILKE.

K. Glinz, *Neuerungen im Aufbereitungswesen*. Vf. bespricht an Hand zahl-

reicher Abbildungen die Grob- u. Feinzerkleinerung, auch Naßvermahlung, Klassier-
vorrichtungen, Kolloidmühlen, die Siebung, besonders von Kohlenstaub, Siebeinrich-
tungen, dann die Erzaufbereitung, die sich von der reinen Ölflotation immer mehr
zu einem chem. Aufbereitungsverf. entwickelt, wobei besonders dem Trübeumlauf,
dem Schlammaustrag u. Eindicken Beachtung geschenkt wird, endlich die Stein-
kohlenaufbereitung, Enttonung u. Entwässerung der Kohle sowie Werkstoffver-
besserung. Es werden viele amerikan. Neuerungen beschrieben. (Glückauf 64. 941—53.
Berlin.)

BERLITZER.

A. Wagner, *Neuester amerikanischer Hochofen*. Kurze Beschreibung des „größten
Hochofens der Welt“, 7,47 m Gestell Durchmesser. (Stahl u. Eisen 48. 624. Völl-
lingen.)

SCHULZ.

R. W. Müller, *Die Wärmewirtschaft des Kupolofens*. Die Folgen zu hohen Koks-
satzes sind nachteiliger als die Folgen eines mäßigen Luftmangels oder geringen Luft-
überschusses. Erst bei Satzkoksmengen unter etwa 7% führt die Satzkokserniedrigung
erhöhte Verlustzahlen herbei. Ein Zusammenhang zwischen den Festigkeitszahlen
des erschmolzenen Fe u. der Ofenführung bzw. den Verbrennungsvorgängen im Ofen
konnte nicht festgestellt werden. Der Versuchs-ofen war ein Kupolofen Bauart Sulzer
mit 700 mm Schmelzzonendurchmesser. (Gießerei-Ztg. 25. 425—29. Witten a. d.
Ruhr.)

WILKE.

Eug. Prost und **M. van de Putte**, *Untersuchungen über die Reduktionsfähigkeit
von Blenden, die der „Überröstung“ ausgesetzt waren*. Durch diese Art der Röstung
wird der S-Geh. beträchtlich vermindert, im allgemeinen unter 0,5%, u. das ge-
pulverte Mineral agglomeriert dabei. Zu den Verss. wurde ein Mineral folgender Zus.
benutzt: 41,43% Zn, 28,85% S, 7,30% Pb, 7,25% Fe, 0,61% CaO, 0,30% MgO,
1,55% Al₂O₃, 0,37% MnO, 0,55% Cu, 6,37% SiO₂ u. etwas Ag. Nach der ersten
Röstung war der S-Geh. 2,57%, nach der Überröstung 0,50%. Die Versuchsanordnung
wird beschrieben. Im allgemeinen reduziert sich ein „überröstetes“ Mineral leichter
als das gleiche auf die bisher übliche Art geröstete Mineral, weil der S-Anteil, der
in Form von Sulfid u. Sulfate enthalten ist, viel geringer ist. (Rev. universelle Mines
Metallurgie, Travaux publics etc. [7] 19. 53—62. Lüttich, Univ.)

WILKE.

H. B. Knowlton, *Tatsachen und Grundlagen der Stahl- und Wärmebehandlung*.
XVIII. Mitt. (XVII. vgl. C. 1928. I. 2985.) Es werden die festen Kohlungsmittel,
die Einsatzhärtung u. alle damit zusammenhängenden Fragen behandelt. (Trans.
Amer. Soc. Steel Treating 14. 127—48. Fort Wayne [Ind.], International Harvester
Company.)

WILKE.

Franz Berger, *Über die bleibenden Formänderungen wiederholt erhitzter und ab-
gekühlter Körper*. Vf. behandelt die Formänderungen beim Erhitzen u. Abkühlen
von metall. Körpern. Der Wärmeausdehnungsvorgang ist nur innerhalb enger Temp.-
Grenzen umkehrbar, darüber hinaus beobachtet man bleibende Volumenveränderungen.
Läßt man den betreffenden Körper einen genügend großen Temp.-Kreis oft genug
durchlaufen, so wird der Ausdehnungsvorgang schließlich umkehrbar. Werden beim
Erhitzen u. Abkühlen Temp. erreicht, bei denen der Körper bildsam ist, so ist er
bestrebt, die Kugelform anzunehmen. Der Arbeit ist eine große Zahl von Bildern
u. Kurventafeln beigelegt. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 72. 921—26. Wien.)

LÜDER.

Henri Viteaux, *Wege zur Verbesserung des Schienenbaustoffes*. Eine zweckmäßig
u. richtig durchgeführte Wärmebehandlung muß nicht allein die Verschleißfestigkeit
der Schienen erhöhen, sondern auch ihre Zähigkeit: Sie muß dem Stahl ein Gefüge
geben, das verschiedenen sehr gefährlichen Störungen, wie äußeren u. inneren Quer-
rissen, widersteht. In der Hütte in Neuves-Maisons der Hüttengesellschaft Châtillon,
Commentry & Neuves-Maisons wird die Wärmebehandlung auch zur Verhütung oder
Einschränkung der Querrissigkeit des Schienenstoffes benutzt. **O. Pilz** führt in
einer Entgegnung aus, daß offenbar durch das Gleiten einer Lokomotive örtlich so
starke Erhitzungen eingetreten sind, daß sie die Entstehung von Querrissen durch
Dehnung der kalt gehärteten Lauffläche hervorgerufen haben u. zwar in einem Über-
maße gegenüber der Streckenbeanspruchung. Schienenbrüche, die auf Querrisse,
die vom Kopfe der Lauffläche ausgehen, zurückzuführen sind, sind in Deutschland
nicht bekannt. (Stahl u. Eisen 48. 940—45.)

WILKE.

L. S. Cope, *Härtung der Nägelformwerkzeuge*. Die kleineren Werkzeuge haben
auch kleinere Löcher, die durch das Innere hindurchgehen, u. die ein richtiges Ab-
schrecken in diesen Kanälen (die einzige Stelle, wo es auf Härte ankommt) sehr schwer
machen. Ein höherer C-Geh. erleichtert etwas diese Härtung, so daß man allgemein

kleinere Werkzeuge mit hohem u. größere mit niedrigerem C-Geh. anzufertigen pflegt. Es wird dann eine Abschreckapparatur beschrieben, mit der gute Ergebnisse erzielt worden sind. Der Teil des Werkzeuges rund um die Aushöhlung wird hart u. widerstandsfähig gegen Abnutzung, der restliche Teil bleibt genügend weich, um den Stoß beim Kaltarbeiten der Köpfe auszuhalten. Das Werkzeug wird zu diesem Zweck auf die richtige Härtetemp. erwärmt u. dann in den Härteapp. getan, in dem W. unter 80 lb Druck durch das Innere des Werkzeuges geschickt wird. Dabei sorgt ein Verteiler an der Ausflußseite, daß auch hier die wesentlichsten Flächen vollkommen gehärtet werden. Ist die Außenseite des Werkzeuges tiefrot geworden, so wird es durch Eintauchen vollkommen abgekühlt, wobei man das W. weiter durch das Innere fließen läßt. Außerdem wird eine Zange beschrieben, mit der die Hämmer zum Kopfschlagen gehärtet werden können, u. zwar wird dabei nur die Schlagfläche, als einzige, die hart sein muß, der Härtewrk. ausgesetzt. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating 14. 51—60. Cleveland, National Screw and Manufacturing Co.) WILKE.

H. Pinsl, *Zur Härteprüfung von Gußeisen*. Nach einer allgemeinen Einleitung über die Härteprüfverf. werden Unterss. an P-reicherem gewöhnlichen Handels-u. Maschinenguß über die Beziehungen zwischen der Brinell-, Poldi- u. Skleroskop-härte mitgeteilt. Die Verhältniszahlen für weichen u. für mittelharten u. harten Guß betragen danach für Umrechnungen von Brinellhärte auf Skleroskop-härte 0,192 u. 0,208, auf Poldifestigkeit 0,37 u. 0,344. Zum Schluß werden die Beziehungen zwischen Härte u. Gefüge behandelt. (Gießerei-Ztg. 25. 417—24. Amberg.) WILKE.

L. E. Gilmore, *Das Kohlenstoff-Silicium-Verhältnis bestimmt die physikalischen Eigenschaften des Schmiedeeisens*. Nach einer allgemeineren Besprechung werden an Hand eines Diagramms mit % C u. % Si als Abszissen dem Praktiker die verschiedenen Eisenbereiche gezeigt. Wird der C-Geh. erhöht, so muß der Si-Geh. vermindert werden. (Foundry 56. 529—31.) WILKE.

Edgar C. Bain, *Röntgenstrahlen und die Bestandteile des korrosionsbeständigen Stahls*. Nach einer allgemeinen Einleitung über den Korrosionswiderstand u. die Härte von Fe-Cr-Legierungen sowie Besprechung einer Theorie über Korrosionswiderstand, Härte u. Zus. wird im besonderen ein Stahl mit 17,40% Cr, 0,77% C, 0,43% Mn, 0,25% Si u. 0,24% Ni untersucht. Die Veränderungen werden mittels Röntgenstrahlen verfolgt. Bei diesem Stahl wächst der Korrosionswiderstand mit steigender Abschrecktemp. u. ebenso die Härte bis zu dem Punkte, bei dem bleibender Austenit sich bildet. Wenig Veränderung in den Eigg. ist beim Anlassen auf 400 bis 425° nach dem Abschrecken zu bemerken. Bei höherer Tempertemp. leidet der Korrosionswiderstand, ehe ein merkliches Erweichen eintritt. Das bei hoher Temp. abgeschreckte Material zeigt deutlich eine 2. Härte, die bei 475° beginnt u. bei 500° ein Maximum erreicht. Alle diese Eigg. sind ein Abglanz des Carbidgehaltens. Beim Abschrecken bei höherer Temp. wird mehr Carbid gel. u. das Cr in feste Lsg. übergeführt, während beim Tempern ein Wiederausfällen des Carbids stattfindet u. der Cr-Schutz vermindert wird. Es kann sein, daß eine bestimmte Dispersion kathod. Carbidgehalten einen maximalen Säureangriff durch Verkleinerung des elektrolyt. Stromweges hervorruft, wie es beim Osmonditzustand der Fall ist. Die analoge Bedingung wird in diesen Stählen bei 500° hervorgerufen, genau so wie bei den C-Stählen bei einer viel tieferen Temp. Der physikal. Zustand des Carbids unter diesen Bedingungen ist wahrscheinlich die erste Bldg. vollständiger Krystallite mit einer Durchschnittsgröße weit unterhalb des mkr. Bereichs. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating 14. 27—50. Long Island [N. Y.], Union Carbide and Carbon Research Laboratories, Inc.) WILKE.

W. Herold, *Dauerbeanspruchung, Gefüge und Dämpfung*. Mit einer SCHENCKschen Dauerbiegemaschine wurden Dauerverss. an geglihten u. vergüteten perlit. u. gehärteten martensit. u. austenit. Stählen durchgeführt u. dabei die Veränderung des Kleingefüges u. der Dämpfung untersucht. Für jeden Werkstoff wurde die „untere Dauerfestigkeit“ bestimmt, d. h. jene Belastung, welche der Probestab dauernd aushält, wenn sofort die volle Last auf ihn einwirkt u. diese Bezeichnung kennzeichnend für einen Werkstoff vorgeschlagen. Durch langsame Steigerung der Belastung konnte immer eine Erhöhung des Wertes der Dauerfestigkeit, in einem Falle um mehr als 30%, festgestellt werden. Durch die Dauerbeanspruchung tritt eine starke Gefügeveränderung auf. Sie besteht bei geglihten u. vergüteten perlit. u. martensit. Stählen in einer Trennung der beiden festen Phasen. Die härtere Phase wird an die Korngrenzen gedrängt. Bei den martensit. Stählen wird die härtere η -Phase gebrochen

u. an die Korngrenzen gedrängt. Bei den austenit. Stählen treten scheinbar weitgehende Gefügeänderungen auf, die noch erkannt werden konnten. Der Zementit wird bei Drehschwingungsbeanspruchungen teilweise in der Richtung der Schubkräfte, also unter rund 45° zur Achse des Probestabes, ausgeschieden. Auch bei Werkstoffen, die bei dem Wert der unteren Dauerfestigkeit keine Dämpfung aufweisen, kann erstere durch langsamen Anstieg der Belastung erhöht werden, so daß die Stähle auf Grund der Leistungskurve des Kurzvers. bereits im Gebiet der Dämpfung arbeiten. Die Dämpfung scheint bei entsprechend hohen Lastwechselzahlen zu verschwinden. (Arch. Eisenhüttenwesen 2. 23—39. Wien.) WILKE.

R. Stumper, *Systematische Glühversuche*. Von verschieden starker Warmverarbeitung herrührende Unterschiede im Gefüge u. der Härte eines Stahles mit $0,2\%$ C werden durch normalisierendes Glühen zwar verringert, aber nicht ganz beseitigt, selbst bei wiederholter Glühung. (Zentralblatt Hütten- u. Walzwerke 32. 428—34. Saarbrücken.) SCHULZ.

Hans Birnbaum, *Die Anlaßvorgänge im gehärteten Stahl und ihre Beeinflussung durch Silicium und Nickel*. Im Martensit kommen folgende 4 Phasen vor: 1. die von HANEMANN u. SCHRADER mit ϵ bezeichnete Phase mit einem Höchstgeh. von $0,115\%$ C, 2. eine Phase zwischen $0,115$ u. $0,33\%$ C, 3. eine von $0,33\%$ C ab auftretende Phase u. 4. γ -Fe. Die von HANEMANN u. TRAEGER gegebene Erklärung für die Anlaßvorgänge ist nicht mehr haltbar, da bei C-Gehalten von $0,11$ — $0,33\%$ nur die 2. Verkürzung festzustellen ist. Es konnte nicht festgestellt werden, ob die bei Stählen mit mehr als $0,33\%$ C beobachtete 2. Verkürzung auf eine Erhöhung der C-Löslichkeit in Phase 2 oder auf eine völlige Zers. der dritten, mit η ident. Phase zurückzuführen ist. Die Annahme ist berechtigt, daß der an der 1. Verkürzung beteiligte C zunächst in eine der ϵ -Phase entsprechende Form übergeht, um bei etwas längerer Anlaßdauer als Zementit ausgeschieden zu werden. Die Theorie von HONDA über die Vorgänge beim Abschrecken von Stahl läßt sich mit den Feststellungen der Arbeit nicht mehr in Einklang bringen. Die Ansicht HANEMANN'S, daß den einzelnen Martensitphasen bestimmte C-Konz. zukommen, wurde bestätigt gefunden. Die bisher angenommene Form des Systems II bedarf einer Änderung, da die η -Phase erst von $0,33\%$ C an aufzutreten beginnt, u. die von $0,115$ — $0,33$ feststellbare Phase bei der Erklärung der Martensitbildg. berücksichtigt werden muß. (Arch. Eisenhüttenwesen 2. 41—47. Duisburg-Meiderich.) WILKE.

B. F. Shepherd, *Eine Bemerkung über die Härte und den Schlagwiderstand von Chrom-Nickel-Stahl*. Die Ergebnisse der Izod-, Schlag-, Härte- u. Zugverss. an Ni-Cr-Stahl der S. A. E. 3250 Type mit verschiedenem Ni- u. C-Geh. werden mitgeteilt. Höherer C-Geh. verringert den Schlagwiderstand, ohne eine größere Härte zu liefern. Ein Anlassen auf 150° erhöht den Schlagwiderstand, ebenfalls ohne die Härte merkbar zu beeinflussen. Am besten ist ein Anlassen auf 290° . (Trans. Amer. Soc. Steel Treating 14. 67—71. Phillipsburg [N. J.], Ingersoll-Rand Company.) WILKE.

Jerome Strauss, *Perlitische Manganstähle mit mittlerem Kohlenstoffgehalt*. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating 14. 1—26. — C. 1928. I. 2651.) WILKE.

Koppenberg, *Zur Entwicklung des hochwertigen Baustahles*. Vf. gibt eine Übersicht über die Entw. der hochwertigen Baustähle während der letzten Jahrzehnte, u. zwar vom Ni-Stahl über die verschiedenen hochwertigen C-Stähle bis zum Si-Stahl. Im einzelnen werden die Gewinnung u. die besonderen Eig. dieser Stähle beschrieben. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 72. 918—20. Riesa.) LÜDER.

E. H. Schulz, *Zur Fortentwicklung des hochwertigen Baustahles*. Ein mit $0,5$ bis $0,8\%$ Cu u. etwa $0,4\%$ Cr legierter Stahl, dessen C-Geh. zwischen $0,15$ u. $0,18\%$ liegt, besitzt die gleichen Festigkeitseig. wie der mit etwa 1% Si legierte Siliciumbaustahl, insbesondere die verhältnismäßig hohe Streckgrenze. Dabei ist der neue Baustahl dem Siliciumstahl insofern überlegen, als der letztere bei der Herst. großer Profile sehr viel Ausschuß ergibt, was bei dem Cr-Cu-Stahl nicht der Fall ist. Sehr bemerkenswert ist dabei noch der hohe Korrosionswiderstand des Cr-Cu-Stahls. (Stahl u. Eisen 48. 849—53. Dortmund.) SCHULZ.

P. Prömper und **E. Pohl**, *Kessel- und Behälterbaustoffe mit gesteigerter Widerstandsfähigkeit bei hohen Betriebstemperaturen*. (Stahl u. Eisen 48. 908—09. — C. 1928. II. 486.) WILKE.

Raymond L. Rolf, *Die Automobiltriebachse*. Die Herst. wird besprochen u. dabei die Formgebung, das Schmieden, maschinelles Bearbeiten, die Unters., physikal. Eig. u. die zu benutzenden Materialien kurz berührt. Vorteilhaft ist die Anwendung

von Mo-Stahl zur Erreichung leichter maschineller Bearbeitbarkeit bei hoher Brinellhärte, da man so die Achsen vollkommen im wärmebehandelten Zustande bearbeiten kann. Einige Mo-Stähle hatten folgende Zus.: 0,15—0,25% Mo, 0,25—0,45% C, 0,40—0,70% Mn u. 0,50—1,10% Cr. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating 14. 72—80. Cleveland, Columbia Axle Company.)

WILKE.

—, B. E. S. A. Vorschriften für Blei. (Metal Ind. [London] 33. 31—32. — C. 1928. II. 599.)

WILKE.

R. E. Head, *Mikroskopische Untersuchung eines Erzes als Hilfsmittel beim Auslaugen des Kupfers*. Die mkr. Unters. gestattet eine einfache Kontrolle über den Grad u. den Vorgang des Auslaugens bei gemischten sulfid. Erzen. (Engin. Mining Journ. 126. 13—15.)

ENSZLIN.

K. Th. Kürten, *Ferromolybdän*. Charakteristik der technisch bedeutsamen Molybdän-erze u. ihre Verarbeitung auf Ferromolybdän u. Calciummolybdat. (Zentralblatt Hütten- u. Walzwerke 32. 425—27. Aachen.)

SCHULZ.

Paul Melchior, *Der Einfluß des Meßlängenverhältnisses auf die Bruchdehnung bei Aluminium*. Das Verhältnis der Bruchdehnungen, die am gleichen Werkstoff bei verschiedenen Meßlängenverhältnissen gemessen werden, schwankt bei Al noch viel stärker als bei Stahl u. Fe. Für die in Deutschland genormten Meßlängenverhältnisse 5 u. 10 kommen Umrechnungszahlen von 1,15—1,8 in Frage. Die Umrechnung liegt eindeutig fest, wenn die Bruchdehnungen bei 2 Meßlängenverhältnissen oder eine Bruchdehnung u. die Einschnürung bekannt sind. Die inneren Ursachen für die Unterschiede in den Umrechnungszahlen sind noch unerforscht. (Ztschr. Metallkunde 20. 252—57. Berlin, Wissenschaftl. Abt. d. AEG.)

WILKE.

E. H. Dix und A. C. Heath, *Gleichgewichtsbedingungen in Aluminium-Silicium- und Aluminium-Eisen-Siliciumlegierungen aus Aluminium höchster Reinheit*. Die Unters., die mit Al höchster Reinheit durchgeführt wurden, erstreckten sich bei dem System Al-Si hauptsächlich auf die Sättigungsgrenze der Al-Si-Mischkristalle, wobei die Ergebnisse anderer Vff. im großen u. ganzen bestätigt wurden. Im System Al-Fe-Si jedoch stellten Vff. im Gegensatz zu der bisherigen Auffassung 2 ternäre Kristallarten fest, deren genaue Zus. aber noch nicht ermittelt werden konnte u. die einsteilen mit α -(FeSi) u. β -(FeSi) bezeichnet werden. Ihre ungefähre Zus. ist: 61% Al, 30% Fe, 9% Si u. 58% Al, 27% Fe, 15% Si. Beide bilden mit dem Al einen Eckenschnitt, so daß im Hütten-Al niemals $FeAl_3$ u. Si nebeneinander auftreten können. (Ztschr. Metallkunde 20. 223—25. Detroit.)

LÜDER.

H. Obermüller, *Entwicklung und Zukunftsaufgaben des Aluminium-Kokillenguß-Verfahrens*. Die erzielbare Maßgenauigkeit, 0,1—0,3 mm, ist wesentlich höher als beim Sandguß, jedoch nicht ganz so hoch wie beim Spritzguß. Auch sonst ist Kokillenguß besser als Sandguß. Es werden dann die Zukunftsaufgaben bzw. die Verbesserungsmöglichkeiten des Verf. behandelt. (Metall-Wirtschaft 7. 782—83. Stuttgart.)

WILKE.

H. Bohner und A. Westlinning, *Das Nieten von vergütbaren Aluminiumlegierungen*. Nach einer krit. Besprechung der Verbindungsmöglichkeiten bei Leichtmetallkonstruktionen behandelt Vf. die bisherigen Nietverf. für Leichtmetalle. Wegen der Wärmeempfindlichkeit der vergütbaren Al-Legierungen übt das Warmnieten einen schädlichen Einfluß auf die Festigkeitseigg. aus, u. zwar ist die Entfestigung durch rotglühende Fe-Nieten größer als durch warme Leichtmetallnieten, wie durch Vers. bestätigt wurde. Zur Erzielung besserer Nietungen mit Leichtmetallnieten wird ein Spezialdöpper empfohlen. (Ztschr. Metallkunde 20. 209—16. Lautawerk/Lausitz.)

LÜDER.

Will H. Coghill, *Titan in Bauwätern und Schlämmen*. Ohne besonderen Erfolg wurde untersucht, ob das Ti in den amerikan. Bauxiten leicht gewinnbar sei. (Metal Ind. [London] 33. 9—10.)

WILKE.

J. T. Willey, *Bromcyanbehandlung von Telluridkonzentraten in Wright-Hargreaves*. Die komplexen Telluridkonzentrate werden mit KCN versetzt, hierauf KBr, $KBrO_3$ u. H_2SO_4 zugegeben, so daß sich $BrCN$ bildet, welches ein sehr gutes Auslaugemittel für Au darstellt. (Engin. Mining Journ. 126. 16—17.)

ENSZLIN.

Edmund R. Thews, *Eigenschaftsänderung durch Legieren*. Die Wrkg. der verschiedenen metall. Zusätze, wie Zn, Pb, Ni, Co, Mn, P, Si usw., auf die Gußeiger von Bronze wird erläutert. (Foundry 56. 532—35.)

WILKE.

P. Schwerber, *Vergüteter Leichtmetallguß als Werkstoff im Maschinenbau*. (Vgl. C. 1928. II. 287.) Die bisher herausgebrachten Legierungen u. ihre Eignung werden diskutiert. (Gießerei-Ztg. 25. 430—33. Bonn a. Rh.)

WILKE.

Antony Seton, *Metalle und Legierungen für Lager*. (Metal Ind. [London] 33. 29—30.)

WILKE.

—, *Ein neues französisches Metall, das dem tiefen Eindringen des Rostes widersteht und zur Konstruktion von Kunstwerken und für öffentliche Bauten geeignet ist*. Die Acéries de Pompey (M. et M.) haben ein Metall Apso herausgebracht, das viele Vorteile vor den bisher benutzten Legierungen haben soll (eingehende Verss. sind nicht angegeben). (Science et Ind. 12. Nr. 174. 143—44.)

WILKE.

R. Karnop und G. Sachs, *Festigkeitseigenschaften von Krystallen einer veredelbaren Aluminiumlegierung*. Wie bei Al lassen sich einzelne Krystalle einer Legierung mit 5% Cu durch Dehnen um 1,5% u. 6-tägiges Glühen bis 525° herstellen. Eine Reihe solcher Krystalle wurde Zerreißverss. unterworfen, nachdem sie durch Abschrecken von 525° u. Anlassen auf 100° veredelt worden waren. Die Streckgrenze lag zwischen 18 u. 34,4 kg/qmm. Durch die Veredlung wird besonders die Streckgrenze u. auch die Festigkeit der Krystalle sehr erhöht, ohne daß die Dehnung leidet. Die veredelten Krystalle rekristallisieren ähnlich wie Al-Krystalle erst bei sehr hoher Temp. Dabei entstehen verhältnismäßig große Krystalle. Bei den ausgeglühten Krystallen bildet sich dagegen schon etwa 100° früher ein feinkörniges Gefüge. Die ausgeglühten Krystalle sind also in bezug auf die Rekristallisation viel stärker „gestört“ als die veredelten, vermutlich infolge der Anwesenheit der ausgeschiedenen Verunreinigungen. Die Veredlungsfähigkeit wird wahrscheinlich eine Eig. des Krystallgitters sein, das durch Ausscheidungsbestreben in einen besonderen, instabilen Zustand übergeführt wird. (Ztschr. Physik 49. 480—97. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Institut für Metallforschung.)

WILKE.

M. Hansen, *Der Aufbau der aluminiumreichen Silber-Aluminiumlegierungen*. Das Diagramm Al-Ag wurde im Bereich von 0—60% Ag therm. u. mkr. untersucht. Besonders wurde die Löslichkeit des Ag im festen Al bei den verschiedenen Temp. durch Glüh- u. Abschreckverss. verfolgt. Die Sättigungsgrenze von Ag in Al liegt bei Zimmertemp. wahrscheinlich bei etwa 0,5%. Sie erreicht bei 200° den Wert 0,75% u. steigt dann rasch, so daß sich bei der eutekt. Temp. von 558° 48% Ag im Al lösen. (Ztschr. Metallkunde 20. 217—22. Berlin-Dahlem.)

LÜDER.

W. Fraenkel und P. Schaller, *Vergütbare Silberlegierungen*. Bei höheren Temp. liegt eine größere Konz. der Mischkrystalle vor, die durch Abschrecken zunächst erhalten bleibt. Bei tieferer Temp. wird der Überschub allmählich ausgeschieden. Der Vergütungsvorgang zerfällt in 2 Teile: die Ausscheidung der Teilchen u. ihre Agglomeration. Die submkr. Ausscheidung der Teilchen bewirkt Härtung durch Blockierung der Gleitflächen; sie ist der Träger der eigentlichen Vergütung. Die Agglomeration der Teilchen, wodurch diese mkr. sichtbar werden, bewirkt das Wiedererweichen der Legierung. Beide Vorgänge stehen in zeitlicher Beziehung zueinander, indem die Ausscheidung stets schneller verläuft als die Agglomeration. Je höher man mit der Anlaßtemp. geht, desto mehr nähern sich die beiden Geschwindigkeiten. Beide Vorgänge verlaufen anfänglich rasch u. klingen nach längerer Verss.-Zeit ab. Der 2. Vorgang beansprucht eine höhere Anlaßtemp. als der erste. Das Härteoptimum wurde bei der besonders untersuchten Ag-Legierung mit 8% Cu beim Abschrecken von 725° u. Anlassen bei 290—300° während 1 Stde. erhalten. Die Ag-Cu-Legierungen mit Ag-Gehalten von 80—97% wurden hinsichtlich Härte, Zugfestigkeit u. elektr. Leitfähigkeit untersucht. Zum Schluß wird beschrieben, wie sich die Cu-Ag-Legierungen mit einem Cu-Geh. von 3—20 Gew.-% bei den verschiedenen Temp. verhalten werden u. in welchem Zustand sie sich befinden müssen. — Die Vergütbarkeit von *Ag-Cu-Cd-Legierungen* untersuchten **W. Fraenkel u. L. Nowack**. Legierungen von Ag u. Cd allein zeigen bei der untersuchten Konz. nach dem Abschrecken von 700° u. Altern bei 280° keine Vergütungserscheinungen, dagegen tritt schon bei geringen Cu-Gehalten eine Nachhärtung auf. Größere Cd-Gehalte üben auf den Vergütungsvorgang eine starke Verzögerung aus. (Ztschr. Metallkunde 20. 237—43. Frankfurt a. M., Univ.)

WILKE.

O. Bauer, v. Göler und G. Sachs, *Untersuchungen an Kupfer und Messing*. Die Festigkeitseigg. von handelsüblichem Cu u. Messing wurden systemat. an gewalzten Blechen von 8 mm Stärke untersucht. Zunächst wurde die Abhängigkeit der Festigkeit u. Dehnung von der Walzrichtung der gewalzten u. geglühten Bleche festgestellt. Dann wurden Kerbschlagverss. an gequetschten u. bei verschiedenen Temp. wieder angelassenen Probestäben durchgeführt u. schließlich die Abhängigkeit der Festigkeitseigg. vom Zn-Geh. u. von der Wärmebehandlung untersucht. Die Ergebnisse sind in

Kurventafeln, Schliff- u. Röntgenbildern zusammengestellt. (Ztschr. Metallkunde 20. 202—08. Berlin-Dahlem.) LÜDER.

O. G. Styrie, *Graphitisiertes Weißlagermetall*. (Vgl. auch C. 1928. II. 181.) Vf. beschreibt die Eigg. eines Weißlagermetalles auf Pb-Basis, das neben den üblichen Bestandteilen Sn, Pb usw. noch eine ganz geringe Menge Graphit enthält, wodurch bei erheblicher Festigkeit niedrige Reibungswerte erzielt werden. Das Material läßt sich auch mehrfach umschmelzen, ohne daß der Graphit ausgeschieden wird. Die Versuchsergebnisse sind in Schliffbildern u. Zahlentafeln zusammengestellt. (Metall 1928. 105—07. Berlin.) LÜDER.

Marc Privault, *Die monokristallinen Metalle; ihre Herstellung und Eigenschaften*. Die 3 Herst.-Verff. für Einkristalle werden besprochen sowie die charakterist. Eigg. der Deformation. Die elektr. Eigg. zeigen eine sehr deutliche Anisotropie. Ihre thermoelekt. Kraft folgt dem Gesetz von VOIGT u. THOMSON. Das Stadium der magnet. Eigg. der Fe-Krystalle läßt die verschiedenen Wrkgg. in den einzelnen Achsen erkennen. Das Elektronenbombardement eines Ni-Krystalles gibt Veranlassung zu einer Elektronenzerstreuung, die in genügend guter Übereinstimmung mit der Krystallzerstreuung der Röntgenstrahlen ist. (Rev. gén. Sciences pures appl. 39. 363 bis 369.) WILKE.

Adolf Smekal, *Über die Bedeutung der Krystallbaufehler für das Verständnis der technisch beeinflussbaren Werkstoffeigenschaften*. Die Krystallkörner der Werkstoffe besitzen keinen fehlerlosen Raumgitterbau. Dieser scheinbar nebensächliche Umstand ist für das Verh. der techn. bedeutsamsten Materialeigg. von der größten Wichtigkeit. Die techn. unbeeinflussbaren Materialeigg. erwiesen sich als reine Gittereigg. Die techn. beeinflussbaren Eigg. dagegen hängen mit dem Bestehen u. dem Verh. der Krystallfehler zusammen, den „Lockerstellen“ im Bau aller wirklichen Krystalle. Dem Ausmaß dieser Lockerstellen ist die große Beeinflussbarkeit der Werkstoffeigg. durch geringste Mengen von Fremdzusätzen zu verdanken, die neuerdings eine große Rolle spielt. (Metall-Wirtschaft 7. 776—82. Wien.) WILKE.

C. R. Wohrman, *Einschlüsse in Eisen. Eine photomikrographische Untersuchung*. Die Oxyde bilden sich bei Anwesenheit von O₂. Die O₂-Quelle ist im Bessemer Verf. die Luft, im Siemens-Martinverf. das Fe-Erz u. die Ofengase. Die komplexen Oxyde wie Silicate werden auch aus dem Mauerwerk usw. eingeführt. Die reinen Eisenoxydeinschlüsse bestehen bei atmosphär. Temp. aus einer festen Lsg. von Fe₃O₄ in FeO. Bei Ggw. von Sulfiden (in fester Lsg. im FeO) kann Fe₃O₄ in der Form von Magnetitkrystallen (?) in Freiheit gesetzt werden. Ist Mn vorhanden, so bestehen die oxyd. Einschlüsse aus einer festen Lsg. von Fe- u. Mn-Oxyd oder einem Aggregat solcher fester Lsgg. Die Konst. jedes einzelnen Einschlusses ist dabei eine Funktion der Gleichgewichtsbedingungen, die im Metallbad in der Nähe der Einschlüsse zur Zeit der Bldg. herrschten. Die Einschlüsse wandern im Metall nach der Erstarrung nicht mehr. Das Arbeiten bei hohen Temp. dehnt die reinen Eisenoxydeinschlüsse. Teilchen unter 0,005 mm im Durchmesser werden im allgemeinen nicht mehr gedehnt. Nach einer Beschreibung des Aussehens der Einschlüsse folgt die Besprechung der Rkk. Reine Eisenoxydeinschlüsse werden bei dem 20 Sekunden wirkenden S-Druck sehr wenig angegriffen im Gegensatz zu MnO-haltigen. Das Verf. ist auch auf Silicateinschlüsse ohne Wrkg. Stannochlorid löst oxyd. Einschlüsse in Ab- u. Anwesenheit von MnO u. läßt Silicate unverändert. Kochendes Natriumpikrat zeigt meistens die Ggw. von MnO durch leichte Zers. des komplexen Oxydes an. Dieser Befund ist jedoch nicht eindeutig. Verd. HF löst Silicateinschlüsse. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating 14. 81—126. Harvard Univ.) WILKE.

—, *Über den Einfluß verschiedener Gasatmosphären auf das Lichtbogenschweißen*. Die amerikan. Schweißvers. in CO₂-, CO-, N₂- u. He-Atmosphären werden kurz referiert. (Schmelzschweißung 7. 115—16.) WILKE.

S. W. Miller, *Einige allgemeine Gedanken über Schmelzschweißung*. Ein Vergleich zwischen den verschiedenen Schweißmethoden wird angestellt, der zeigt, daß bei allen das Metall vor Oxydation geschützt oder die beim Erhitzen gebildeten Oxyde entfernt werden müssen. Eine Erklärung wird für die Wrkg. der Flußmittel gegeben u. auf die Vorteile der Benutzung von Schweißstäben derselben Zus. wie der des Stückes hingewiesen. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating 14. 61—66. Long Island [N. Y.], Union Carbide and Carbon Research Laboratories.) WILKE.

H. Holler, *Bemerkenswertes über die Aluminiumschweißverfahren und ihre technische Bedeutung*. Vf. erläutert die beiden Schweißverff. von Al, die autogene u. die Hammer-

schweißung. Jene wird meist unter Zuhilfenahme eines Flußmittels ausgeführt. An Hand einer großen Zahl von Bildern u. Tabellen beschreibt Vf. die verschiedenen Gesichtspunkte, die man zwecks Erzielung einwandfreier Schweißungen beachten muß, sowie die Prüfverf. der Praxis. (Apparatebau 40. 145—54. Knapsack.) LÜDER.

—, *Die Anwendung von Kaltbeizen beim Bearbeiten von Gegenständen aus Messing oder Alpaka.* Zum Kaltbeizen von Messing u. Alpaka empfiehlt Vf. eine Beize aus 6 Vol. konz. H₂SO₄, 6 Vol. konz. HNO₃ u. 100 Vol. W. Es wird gewarnt, die Beize beim trägeren Arbeiten, das im Laufe der Zeit einsetzt, mit zuviel Säure zu versetzen. Die Beize darf höchstens ein spezif. Gewicht von 1,2 besitzen, u. muß nötigenfalls mit W. verdünnt werden. (Metall 1928. 107—08. Berlin.) LÜDER.

R. Glauner und **R. Glocker**, *Korrosion und Krystallitlagerung von Walzblechen.* Das chem. Verh. von Cu-Blechen mit regelloser Orientierung der Krystallite u. mit nach der Würfelebene parallel zur Blechoberfläche gerichteten Krystallitlagern wurde in 20 Lösungsm. untersucht u. das Verhältnis der Lösungsgeschwindigkeiten als Funktion der Konz. u. der Einwirkungsdauer bestimmt. Für die Korrosionsforschung ergibt sich die Notwendigkeit, künftig dem Einfluß einer Verschiedenheit der Krystallitlagerung bei Unterss. über die chem. Widerstandsfähigkeit von Metallen Rechnung zu tragen. Das benutzte Cu war Elektrolyt-Cu. (Ztschr. Metallkunde 20. 244—47. Stuttgart, Techn. Hochschule.) WILKE.

K. H. Logan, **S. P. Ewing** und **C. D. Yeomans**, *Die Boden-Korrosionsuntersuchungen des Bureau of Standards. I. Böden, Materialien und Ergebnisse der ersten Beobachtungen.* (Vgl. C. 1927. II. 2424.) Zuerst wird der Ursprung u. Zweck der Unters., die Methoden u. die Einteilung u. Beschreibung der Bodenarten gegeben. Dann folgen die Beschreibungen der Verss. mit nicht geschützten Fe- u. Stahlrohr, mit metall. schützenden Überzügen, mit bituminösen Überzügen u. sonstigen Überzügen wie Pb-Schutz, Fahrwegkabel, Messingbeschlägen, eisernen u. nicht eisernen Platten u. Blechen u. Holzfaserrohren usw. Das Versuchsmaterial ist sehr reichhaltig. Die Ergebnisse sind erst vorläufige u. teils widersprechende. (Dep. Commerce. Technologic. Papers Bureau Standards 22. Nr. 368. 107 Seiten Sep.) WILKE.

S. Wernick, *Korrosionsschutz durch Elektroplattierung. V. Mitt. Die Cadmium-elektroplattierung und das Udylitverfahren.* (IV. vgl. C. 1928. II. 809.) Vf. bespricht die Eigg. u. das korrosionsverhindernde Verh. von cadmiumplattierten Eisengegenständen u. beschreibt die Anlagen der Udylit Process Co. zur Herst. der Cd-Überzüge. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 4. 234—38.) SIEBERT.

H. Thyssen und **J. Bourdouxhe**, *Einfacher Apparat zur Bestimmung des Korrosionswiderstandes der Legierungen.* Die Apparatur gestattet in einfacher Weise mittels Wasserstrahlpumpe ständig eine Zirkulation der korrodierenden Fl. aufrechtzuerhalten. (Rev. universelle Mines, Metallurgie, Travaux publics etc. [7] 19. 63—67. Univ. Lüttich u. Compagnie Générale des Conduites d'Ean.) WILKE.

Vereinigte Stahlwerke Akt.-Ges., Bochum, *Stetiges Verblasen loser oder briquetierter Gemische komplexer Erze und Hüttenprodukte mit Reduktionsmitteln u. Zuschlägen in niedriger, auf einem gekühlten Rost ruhender Schicht, dad. gek., daß die Verblaseluft in solcher Höhe über dem Rost so eingblasen wird, daß keine Luft nach unten abzieht u. die Schmelzzone genügend weit oberhalb des Rostes gehalten wird, daß die über dem Rost nur teigig werdende, aber nicht erstarrende Schlacke einerseits die Beschickung zu tragen, andererseits aber durch den Rost durchzutropfen vermag.* — Verbrennen der (gekühlten) Roste findet nicht statt; die wertvollen Endschlacken werden ohne Schwierigkeit von dem noch nicht verblasenen Gut geschieden. (D. R. P. 462 411 Kl. 40a vom 14/7. 1923, ausg. 11/7. 1928.) KÜHLING.

Fried. Krupp Akt.-Ges. (Erfinder: Benno Strauß und Paul Klinger), Essen, *Entkohlen von kohlenstoffhaltigen Ferrochrom, 1. dad. gek., daß das gemahlene Ferrochrom der Einw. von in atomarem Zustande hoher Konz. befindlichem H ausgesetzt wird.* — 2. dad. gek., daß das gemahlene Ferrochrom in ein Reaktionsgefäß aus Quarz oder Metall eingebracht u. atomarer H über das zusammen mit dem Reaktionsgefäß auf über 1200° erhitzte Ferrochrom hinweggeleitet wird. — Der atomare H wird aus molekularem H₂ mittels Glimmentladung bei vermindertem Druck oder mittels hochgespannter Lichtbögen erzeugt. (D. R. P. 461 945 Kl. 18b vom 12/11. 1926, ausg. 29/6. 1928.) KÜHLING.

Hampus Gustaf Emrick Cornelius, Stockholm, *Unmittelbare Erzeugung von Flußeisen oder Stahl oder anderen kohlenstoffarmen Metallen und Legierungen im Elektro-*

ofen. (D. R. P. 461 746 Kl. 18a vom 30/3. 1924, ausg. 27/6. 1928. Schwed. Prior. 12/1. 1924. — C. 1925. II. 346 [E. P. 227 435].) KÜHLING.

Paul Askenasy und Egon Elöd, Karlsruhe i. B., *Verarbeitung von vanadinhaltigen Erzen*, dad. gek., daß man das an sich bekannte Oxydationsverf. mittels HNO₃ unter gleichzeitiger Regenerierung dieser während der Oxydation durch Einw. von O₂ unter Druck im Schoße des Reaktionsgemisches zum Aufschluß von vanadinhaltigem Gut bei Ggw. von H₂SO₄ benutzt, die bei sulfid. Gut fortfallen kann. — Es wird in bequemer u. billiger Weise der gesamte Gehalt der Erze an V gewonnen. (D. R. P. 461 959 Kl. 40a vom 21/4. 1925, ausg. 30/6. 1928.) KÜHLING.

Elektro-Chrom Ges. m. b. H., Berlin, *Erzeugung von Schutzüberzügen aus Chrom* nach Bldg. einer Zwischenschicht auf dem Grundmetall nach Pat. 458 632, dad. gek., daß die Zwischenschicht aus Mn oder Ta hergestellt wird. — Die Zwischenschicht macht im Chrombelag vorhandene feine Poren unschädlich. (D. R. P. 462 275 Kl. 48b vom 30/10. 1924, ausg. 7/7. 1928. Zus. zu D. R. P. 458 632; C. 1928. I. 2661.) KÜ.

Elektro-Chrom Ges. m. b. H., Berlin, *Elektrolytische Abscheidung von metallischem Chrom* aus Lsgg. von 3- u. 2-wertigen Oxyden des Cr nach Pat. 398 054, 1. dad. gek., daß diese Oxyde durch Red. der CrO₃ mittels feinverteilter Cellulose, Papier, Leder oder ähnlicher organisierter Körper oder mittels Eiweißkörper, wie Albumin, Pepsin, Peptone bzw. Gemenge der genannten Körper erzeugt werden. — 2. dad. gek., daß die genannten Stoffe oder feinverteilte Kohle der Schmelze von CrO₃ oder chromsauren Salzen zugesetzt werden. — Auch feingepulvertes Al oder Mg kann als Reduktionsmittel verwendet werden. (D. R. P. 461 987 Kl. 48a vom 19/2. 1926, ausg. 30/6. 1928. Zus. zu D. R. P. 398 054; C. 1924. II. 1268.) KÜHLING.

Vereinigte Stahlwerke Akt.-Ges., Düsseldorf, *Verfahren, um Gegenständen aus stelltenartigen Legierungen einen hohen Glanz zu verleihen*, 1. dad. gek., daß die Stücke ohne vorhergehendes Polieren der Einw. einer Säure oder eines Säuregemisches ausgesetzt werden, das nach Art u. Stärke nicht fähig ist, die Legierung zu lösen oder merklich zu korrodieren. — 2. dad. gek., daß die wss. Lsg. einer organ. Säure verwendet wird. — Etwa vorhandene Oxyd- oder Gußhäute sind vorher mittels einer stärkeren Säure zu entfernen. (D. R. P. 461 866 Kl. 48d vom 22/10. 1927, ausg. 28/6. 1928.) KÜ.

IX. Organische Präparate.

—, *Die Chlorderivate des Äthans und Äthylens*. Überblick über die chem. u. physikal. Eigg. von Dichloräthylen, Trichloräthylen, Perchloräthylen, Tetrachloräthan, Pentachloräthan u. Hexachloräthan u. deren techn. Verwendungsgebiete, insbesondere als nicht brennbare Lösungsmm. (Chem. Age 18. 606—07.) SIEBERT.

T. H. Fairbrother, *Die chemische und wirtschaftliche Bedeutung des Äthylenglykols*. Überblick über die Herst., Eigg. u. Verwendung des Äthylenglykols u. seiner Deriv. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 4. 179—80.) SIEBERT.

G. Malcolm Dyson, *Die technische Herstellung von Citronensäure*. Überblick über die Methoden zur techn. Herst. natürlicher u. synthet. Citronensäure. (Chem. Age 18. 528—30.) SIEBERT.

J. D. Riedel Akt.-Ges., Berlin-Britz, *Darstellung eines Derivats der Isopropyl-essigsäure*. (D. R. P. 461 814 Kl. 12o vom 4/3. 1923, ausg. 3/7. 1928. — C. 1927. II. 1079 [A. P. 1 633 392].) SCHOTTLÄNDER.

August Albert, München, *Darstellung von unsymmetrischen Arsenverbindungen*. (D. R. P. 461 245 Kl. 12o vom 28/1. 1923, ausg. 18/6. 1928. Zus. zu D. R. P. 457 123; C. 1928. I. 2307. — C. 1927. I. 804 [E. P. 249 584 usw.]. II. 867 [Schwz. PP. 119 924 u. 119 925].) SCHOTTLÄNDER.

August Albert, München, *Darstellung aromatischer Arsenverbindungen*. (D. R. P. 461 831 Kl. 12o vom 17/11. 1922, ausg. 28/6. 1928. — C. 1928. I. 2990 [Oe. P. 108 910].) SCHOTTLÄNDER.

August Albert, München, *Darstellung organischer Arsenverbindungen*. (D. R. P. 461 832 Kl. 12o vom 6/12. 1922, ausg. 30/6. 1928. — C. 1927. I. 355 [E. P. 249 588].) SCHOTTLÄNDER.

August Albert, München, *Darstellung von Derivaten organischer Arsenverbindungen*. (D. R. P. 462 842 Kl. 12o vom 20/6. 1923, ausg. 18/7. 1928. Zus. zu D. R. P. 459 649; C. 1928. I. 3112. — C. 1927. I. 180 [E. P. 235 864, Schwz. P. 115 872] [F. P. 30 621]. II. 2713 [Schwz. PP. 121 506, 121 507, 121 508].) SCHOTTLÄNDER.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Darstellung von sekundären und tertiären Aminoalkoholen der Chinolinreihe.* (D. R. P. 462 136 Kl. 12p vom 16/12. 1920, ausg. 9/7. 1928. — C. 1922. IV. 950. 1923. IV. 829.) SCHOTTLÄNDER.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Darstellung von primären Aminoalkoholen der Chinolinreihe.* Zu dem Ref. nach Schwz. P. 92 301; C. 1922. IV. 951 ist Folgendes nachzutragen: In analoger Weise wie das 2-Phenyl-chinoly-4-aminoäthanol erhält man, ausgehend vom 2-Phenyl-6-äthoxychinoly-4-methylketon, durch Einw. von Amylnitrit u. alkoh. Na u. Ansäuern der alkoh. Lsg. des Na-Salzes das 2-Phenyl-6-äthoxychinoly-4-methylisonitrosoketon, gelbe Krystalle, F. 171° unter Zers., l. in Ä., Aceton, CH₃OH, w. Bzl. oder A., wl. in PAc., u. aus diesem durch Red. mit H₂ in Ggw. eines Pt-Katalysators das 2-Phenyl-6-äthoxychinoly-4-aminoäthanol, Dihydrochlorid gelbe Krystalle, F. gegen 235° unter Zers., ll. in w. CH₃OH oder A., ebenso in k. W. mit blauer Fluorescenz, die auf Zusatz von Halogenwasserstoffsäure verschwindet. Alkali fällt die weiße Base aus. (D. R. P. 462 137 Kl. 12p vom 16/12. 1920, ausg. 16/7. 1928.) SCHOTTLÄNDER.

X. Farben; Färberei; Druckerei.

Wilhelm Sieber, *Aus der coloristischen Fabrikationspraxis.* Eine NaOCl-Lsg., die aus Chlorkalklsg. u. Na-Phosphat hergestellt ist, zeigt bei Farbealazarinrot nicht den Nachteil, einen unansehnlichen bräunlichen Ton hervorzurufen. Für das Reinigen von Anilinschwarzdrucken wird eine besondere Behandlung mit KMnO₄ vorgeschlagen. Chlorat-Prussiatoxydationsätzen können auch zum Ätzen dunkler Farben unter Zusatz von Wein- oder Citronensäure zur Druckfarbe oder ohne diesen Zusatz angewendet werden. (Melliands Textilber. 9. 579—80. Reichenberg.) SÜVERN.

Kurt H. Meyer, *Zur Physik und Chemie der Färbvorgänge. V. Cellulosestruktur und substantives Färben.* (IV. vgl. C. 1927. II. 2230.) In der Cellulosefaser sind längliche Teilchen vorhanden, welche aus einem Bündel von parallel gerichteten Glucoseketten bestehen. In der Faserrichtung sind die einzelnen Glucosereste durch glucosid. Bindungen miteinander verbunden. Derartige Bindungen werden durch Säuren gespalten, worauf die Empfindlichkeit der Festigkeit des Cellulosefadens gegenüber Säuren zurückzuführen ist. Auch erklärt sich hierdurch wenigstens zum Teil die Festigkeit des Fadens in der Längsrichtung, ferner die Tatsache, daß Quellmittel, welche diese chem. Bindung nicht beeinflussen, eine Verbreiterung nur in den Richtungen quer zur Faser hervorbringen können. Die einzelnen Glucosefäden haften aneinander durch Nebenvalenzen, welche OH-Gruppen aufweisen. Bei einer Kette von Atomen, die ein Molekül bilden, eine Hauptvalenzkette darstellen, summieren sich die Nebenvalenzen, der feste Zusammenhalt dieser Ketten im Bündel läßt sich hierdurch erklären. Der Form, Größe u. Lagerung der Teilchen in der Cellulosefaser, der Anwesenheit oder Abwesenheit von Kittstoffen u. der Wrkg. der OH-Gruppenreihen gegenüber müssen in Farbstoffmolekülen verschiedenartige Gruppen vorhanden sein, u. diese Moleküle müssen wiederum die Tendenz zur Bldg. relativ großer, wahrscheinlich längerer Teilchen besitzen. (Melliands Textilind. 9. 573—75.) SÜVERN.

Karl Henkel, *Einfluß der Herkunft und des Reinigungsgrades vegetabilischer Fasern auf die Aufnahme von Metallsalzen und Naphthol AS.* Fortsetzung u. Schluß zu C. 1928. I. 2751. Unterschiede in der Aufnahme werden zurückgeführt auf Verunreinigungen, Feinaufbau, Quellungsgrad u. Herkunft der Faser. Schwach gekochtes Garn ist nicht nur wegen des durch die Naturfarbe vertieften Farbtons vorteilhaft, sondern auch, weil mehr Beize aufgenommen wird u. dadurch tiefere Töne erzielt werden. Stört die Naturfarbe der Faser, so nimmt man am besten mercerisiertes Garn. Pb wird nicht am meisten von allen Beizen aufgenommen, von den Metallsalzbeizen ist in Molen aus der Al₂(SO₄)₃-Lsg. am meisten aufgenommen. (Melliands Textilber. 9. 501—02.) SÜVERN.

M. Münch, *Zur Kenntnis der Hypochloritbleiche.* Das Verh. der Eiweißkörper der Pflanzenfasern bei der Hypochloritbleiche wurde untersucht, aus ihnen entstehen Chloramine, deren Chemie besprochen wird. Monochloramin zeigt kaum Bleichwrkg., es chloriert die Eiweißstoffe der Baumwollfaser nicht. Mit einer Anreicherung von Monochloramin in alten Bleichlaugen sinkt deren Bleichkraft. (Melliands Textilber. 9. 487—92.) SÜVERN.

Heinrich Hoffmann, *Die moderne Leinengarnbleiche.* Einrichtungen der Fa.

C. A. GRUSCHWITZ A.-G. Olbersdorf sind besprochen u. abgebildet. (Melliands Textilber. 9. 492—94.) SÜVERN.

Gustav Durst, *Maschinen zum einseitigen Appretieren von Geweben*. (Melliands Textilber. 9. 502—05.) SÜVERN.

H. Salt, *Eine Theorie des Lederfärbens*. Normal gegerbte pflanzliche Leder können mit sauren Farbstoffen gefärbt werden, wobei allerdings die vollen Töne wie auf Cr-Ledern nicht erreicht werden. Diese Färbung tritt nur ein, wenn etwas von dem Tannin lose ist u. in das Färbebad ionisieren kann u. ein Säureaustausch zwischen saurem Farbstoff u. Haut stattfindet. Augenscheinlich ist die Verb. Leder-Farbsäure unl. u. eine allmähliche Erschöpfung des Farbbades tritt ein. Wird vor dem Färben die pflanzliche Gerbung durch gründliches Trocknen oder Brechweinstein fixiert, so tritt eine Färbung mit sauren Farbstoffen nicht ein. Da ein Säureaustausch stattfindet, so müssen Abänderungen des Färbebades geringe oder starke Kombination geben. Bei $p_H = 2$ müßten freie bas. Gruppen im Leder sehr reaktionsfähig sein, saure Farbstoffe müßten rasch aufgenommen u. in der Oberflächenschicht zurückgehalten werden. Das ist der Fall, die Färbung ist aber gewöhnlich ungleichmäßig. Bei $p_H = 6$ sind die bas. Gruppen wenig akt., gleichmäßige u. tiefgehende Färbung tritt ein. Bei pflanzlichen Ledern ist ungleichmäßige Färbung nicht so allgemein wie bei Cr-Leder, welches mit sauren oder direkten Farbstoffen gefärbt ist. Cr-Leder sollte bei $p_H = 6$ geringe Affinität zu sauren Farbstoffen haben, gleichmäßige u. tiefgehende Färbungen müßten erzielt werden. Das ist der Fall, Zusatz von etwas Säure bewirkt gleichmäßige Farbew. auf der Oberfläche. Es genügt der Zusatz von Na- oder NH_4 -Acetat u. nachträglicher Zusatz von etwas H_2SO_4 . (Journ. Soc. Dyers Colourists 44. 134—35.) SÜVERN.

F. T. Herndl, *Moderne Methoden der Lederfärbung*. Überblick über die Technik der Lederfärberei mit Neolanfarbstoffen. (Chem. Age 18. Dyestuffs Monthly Suppl. 45.) SIEBERT.

—, *Färben von Celanese in Gegenwart anderer Fasern*. Überblick über die Methoden zum Färben u. Bedrucken von Celaneseide. (Chem. Age 18. Dyestuffs Monthly Suppl. 46.) SIEBERT.

J.-H. Frydlander, *Hochdisperse Mennige. Ihre Eigenschaften und Herstellung*. Überblick über die Zus., die chem. u. physikal. Eigg. der hochdispersen Mennige, ihre techn. Herst. u. Verwendung. (Rev. Produits chim. 31. 441—45.) SIEBERT.

L. J. Hooley, *Farbstoffe und ihre Anwendung: Neue technische Fortschritte*. (Vgl. C. 1928. II. 810.) Überblick über die Fortschritte in der Herst. von Azofarbstoffen der Naphthol-AS-Reihe an Hand der neueren Patentliteratur. (Chem. Age 18. Dyestuffs Monthly Suppl. 47—48.) SIEBERT.

Ernst Kraus, *Anilinschwarz vom physikalisch chemischen Standpunkt*. Die vermutliche Ursache der Anilinverluste wird untersucht. (Melliands Textilber. 9. 494—96.) SÜVERN.

J. Rath, *Naphthol AS in seiner Anwendung auf animalischen Fasern*. Die Behauptung von EVEREST u. WALLWORK (C. 1928. I. 101), auf dem Gebiete der Naphthol AS-Farben seien in England Pionierarbeiten geleistet worden, wird widerlegt. Die Kupplungsfähigkeit der tier. Fasern läßt sich stark zurückdrängen, wenn in stark saurem Medium gearbeitet wird oder solche Diazoverbb. verwendet werden, welche an sich schon möglichst geringe Anfärbung der tier. Faser ergeben. Mit Naphthol AS u. Alkali grundierte Wolle kann man mit W. spülen u. das unerwünschte Alkali unmittelbar nach der Grundierung wieder vollkommen entfernen, ohne daß das aufgezogene Naphthol AS heruntergelöst wird. Die Vereinigung von Naphthol AS mit der tier. Faser ist wesentlich inniger u. anscheinend mehr im Sinne einer chem. Bindung verlaufend als das Aufziehen auf Baumwolle, das sicherlich rein physikal. Natur ist. Zusatz von Formaldehyd zu der Naphthol AS-Grundierung ist bei Wolle nicht notwendig u. sogar zu vermeiden, bei Seide ist er zu empfehlen. Den schädigenden Einfl. der NaOH-Lsg. auf Wolle u. Seide kann man dadurch herabmindern, daß man die NaOH-Menge auf das zur Lsg. geringste Maß herabsetzt u. bei niedriger Temp. arbeitet, auch der Zusatz von Schutzmitteln u. Kolloiden hat sich bewährt. Auf tier. Fasern hat Naphthol AS dieselben guten Eigg. wie auf Baumwolle. Auf Seide ist die Abkochechtheit gut, man kann unentbastete Seide färben u. dann im Stück entbasten. Nach dem Vorschlage von EVEREST u. WALLWORK (s. oben) ohne NaOH-Lsg. zu arbeiten führt weder zu tiefen noch echten Färbungen, da auf diesem Wege keine Lösung, sondern

nur eine Suspension von Naphthol AS zu erhalten ist. (Melliands Textilber. 9. 585 bis 586.) SÜVERN.

S. Liepatow, *Zur Frage über den Bau der Alizarinlacke*. Auch nach verschiedenen Methoden ausgeführte Analysen der Alizarinlacke geben keine bestimmten u. beweisenden Ergebnisse. Vf. gelangt zu dem Ergebnis, daß dem Alizarinlack die Formel des Alizarats zukommt. (Melliands Textilber. 9. 496—97.) SÜVERN.

M. Schulz, *Lieferungsbedingungen für Anstrichstoffe und deren Güteprüfung bei der Deutschen Reichsbahn-Gesellschaft*. Die Zahl der nicht bedingungsgemäß gelieferten Waren war in den letzten Jahren ständig gesunken. Am wichtigsten sind die rostverhütenden Anstriche. Bei Grundiermitteln ist Bleimennige dem Bleiweiß überlegen. Gewöhnliche u. hochdisperse Mennigefarben sollen 15—23% Öl u. 0—3% Verdünnungsmittel enthalten. Eisenoxyd hat sich nicht bewährt, dagegen der Verschnitt der Mennige mit nahe an 90% Schwerspat, wobei die leichte Auführbarkeit nach längerer Lagerung erhalten bleibt. Bei Fahrzeugdeckanstrichen haben sich die verschiedenen Zinkoxyde als gleichwertig u. besser als Zinkweiß erwiesen. Vf. gibt an, wie Güterwagenrot, Personenwagenrün, schwarze, graue u. Signalfarben am besten hergestellt werden, ferner, welche Feinheitsgrade, gemessen durch Siebmaschenzahl, für den Farbkörper verlangt werden. Der Zusatz von Kolophonium wird nur bis zum positiven Ausfall der STORCH-MORAWSKI-Rk. geduldet. Als Deckanstrich hat sich Zinkweiß mit Holzöl-Leinölfirnis besser bewährt als mit reinem Leinölfirnis, bei anderen Farbkörpern am besten Holzöl. Bei den Prüfungen bzgl. der Widerstandsfähigkeit gegenüber verd. Sodalsgg. erwiesen sich die Farben mit reinem u. mit holzölhaltigem Leinölfirnis als beständig, besser noch die mit Standöl ohne oder mit über 30% Holzöl hergestellten, diese auch bzgl. der Wetterbeständigkeit. Nitrocelluloseanstriche wurden auf ihre Feuergefährlichkeit geprüft, diese wird durch Weichmachungs- u. Lösungsm. herabgesetzt. Die mit Ocker hergestellten Anstriche der Nitrocellulose sind am haltbarsten. (Ztschr. angew. Chem. 41. 760—67. Kirchner, Vortrag in Dresden.) BERLITZER.

Emil Maaß, Berlin-Halensee, und **Richard Kempf**, Berlin-Dahlem, *Herstellung lichtechten Lithopons bzw. Zinksulfids*, dad. gek., daß die in üblicher Weise hergestellte ungeglühte Rohfarbe zunächst mit einer geringen Menge eines l. Thiosulfats, Polythionats, Sulfits, Hydrosulfits o. dgl. u. einer geringen Menge eines Ammoniumsalzes oder mit einer der genannten beiden Stoffarten u. hierauf mit schwefelhaltigen bas. Stoffen, die unter Abspaltung von Schwefelionen leicht dissoziieren oder Schwefel in lockerer Bindung enthalten, wie z. B. Metallsulfiden, -hydrosulfiden, -oxysulfiden -polysulfiden o. dgl., bei gewöhnlicher oder erhöhter Temp. entweder trocken, oder naß behandelt u. dann so weit ausgewaschen werden, daß weder der Farbkörper, noch das Waschwasser gegen Phenolphthalein alkal. reagiert, worauf die M. in üblicher Weise getrocknet, unter Luftabschluß geüht u. abgeschreckt wird. — Die Zusatzstoffe können auch den zur Ausfällung der Rohfarbe dienenden Lsgg. beigefügt werden. (D. R. P. 462 372 Kl. 22f vom 26/8. 1924, ausg. 10/7. 1928.) KÜHLING.

XII. Kautschuk; Guttapercha; Balata.

C. R. Park, **C. M. Carson** und **L. B. Sebrell**, *Der Einfluß von Hitze auf Rohkautschuk*. 24-std. Erhitzung in Dampf oder trockener Atmosphäre bei 158° plastiziert den Kautschuk etwa gleich stark wie 4—5-maliges Durchlaufen durch sehr eng gestellte Walzen; die dabei beobachtete Zunahme des Acetonextraktes u. der Säurezahl werden auf Abbau des Kautschuks sowie Hydrolyse der Fettsäureester in den Eiweißsubstanzen — zu Aminosäuren — zurückgeführt. Mit Hitze vorbereiteter Kautschuk vulkanisiert schneller in Mischung ohne Accelerator sowie mit Mercaptobenzthiazol, während bei Anwendung von „Hexa“, Äthylidenanilin, bzw. Diphenylguanidin als Beschleuniger eine Verschlechterung der physikal. Eig. festzustellen war. Die Zugdehnungskurven von Vulkanisaten mit vorehitztem Rohkautschuk verlaufen gegen die Dehnungsachse stärker konvex. Die Vulkanisate zeigten aber stets ebenso gute oder bessere Alterung als die mit unerhitztem Rohkautschuk hergestellten Mischungen, z. B. waren die mit Diphenylguanidin hergestellten Vulkanisate nach 1 Jahr ebenso gut wie die von unerhitztem gealtertem Kautschuk, während sie in ungealtertem Zustande erheblich schlechter waren. Eine Fraktionierung des im Autoklaven erhaltenen Wasserextraktes von mit Aceton vorextrahiertem Kautschuk wurde versucht. — Als Beschleuniger

wurden einfache Aminosäuren u. Kohlehydrate untersucht. In reinen Gummischwefelmischungen wirken am besten beschleunigend Substanzen mit stark basischen Gruppen ohne Säureradikal. Beschleunigmischungen, besonders solche mit Mercapto-benzthiazol werden aktiviert durch einfache Amine (Glycin), Stickstoffbasen u. Alkaloide. Vff. nehmen an, daß alle drei Arten von Verbb. im erhitzten Rohkautschuk vorhanden u. die Ursache von dessen besonderem Verh. sind. (Ind. engin. Chem. 20. 478 bis 483.)

SCHOLZ.

—, *Die Herstellung von Schwammgummi.* (Fortsetzung von C. 1928. II. 399.) (India Rubber Journ. 75. 903—04.)

SCHOLZ.

André Bloc, *Die aktuellen Untersuchungen in der Kautschuktechnik.* Eine Zusammenfassung über Beschleuniger u. Antioxydationsmittel. (Science et Ind. 12. Nr. 174. 47—49.)

WILKE.

W. E. Sanderson, *Das Färben kalt hergerichteten Kautschuks.* Angaben über die Verwendung der verschiedenen Farbstoffe. (Journ. Soc. Dyers Colourists 44. 137 bis 140.)

SÜVERN.

Ralph H. Mc Kee und **Harlan A. Depew**, *Natürliche Alterung von Gummimischungen.* Vff. untersuchten 9 meist mit Hexamethylentetramin als Beschleuniger hergestellte Mischungen auf natürliche Alterung bei der Lagerung im Freien (lichtgeschützt), im Laboratorium, im trocknen Luftstrom u. im feuchten Luftstrom. Auf Basis der Zerreibfestigkeit ergaben sich folgende Resultate: 1. Trockene Aufbewahrung ergibt eine „steifere“ Zugdehnungskurve. Übervulkanisierter Gummi verdirbt u. oxydiert sich schneller in trockener Luft, untervulkanisierter Gummi verdirbt schneller in feuchter Luft, oxydiert aber ebenso schnell in feuchter wie in trockener Luft. Dieses Ergebnis lehrt, daß O₂-Aufnahme nicht allein die Alterung erklärt. 1% Gewichtszunahme in trockener Atm. bedeutet 50% Elastizitätsabnahme, so entspricht einer Gew.-Zunahme von 5,88% eine Abnahme der Fläche unter der Zugdehnungskurve von 93%! — 2. ZnO u. Paraffin schützen auch gedehnten (um 200%) Gummi vor der Sonnenlichtwrkg. — 3. Unvulkanisierte Mischungen vulkanisieren nach 6-jähriger Lagerung langsamer. Zugabe von 100% der angewandten „Hexa“-Menge führte wieder zu Vulkanisaten wie vor der Alterung. — Bzgl. des reichhaltigen Materials sei auf das Original verwiesen. (Ind. engin. Chem. 20. 484—91.)

SCHOLZ.

Willy Hacker, *Das Bleichen, Färben und Beizen des Horns.* Eine Reihe von Arbeitsvorschriften. (Kunststoffe 18. 105—06.)

SÜVERN.

XIV. Zucker; Kohlenhydrate; Stärke.

O. Girol, *Bemerkung über die Aufsicht der Arbeit in den Zuckerrohrmühlen nach dem graphischen Verfahren.* Vf. erörtert die Anwendung dieses vor einigen Jahren vom Vf. im Bull. Assoc. Chimistes Sucr. Dist. veröffentlichten Verf., das sich auf die Vergleichung der Grade Brix der Säfte während der verschiedenen Stufen der Extraktion gründet. (Bull. Assoc. Chimistes Sucr. Dist. 45. 391—95.)

RÜHLE.

B., *Verwendung von Aluminium in Zuckerfabriken.* Erörterung von 4 Verss. in einer Rohzucker- u. einer Rübenkrautfabrik u. in einer Zuckerraffinerie. Es zeigte sich, daß die chem. Abnutzung erheblich war, wenn das Al mit gekalkten, alkal. Säften in Berührung war, daß dagegen neutrale Fl. zum Teil fast gar keine Veränderungen herbeigeführt haben. (Ztrbl. Zuckerind. 36. 767—68.)

RÜHLE.

E. Gutwirt, *Zum Artikel: „Streiflichter durch die Rübenzuckerfabrikation“.* Die abfällige Kritik JASKÓLSKIS (C. 1928. I. 2214) über die vom Vf. empfohlene Verarbeitung der Rübenschwänze mittels des SCHMIDT'schen Hammers „Ajax“ u. über die Diffuseurscheinlage wird als nicht berechtigt zurückgewiesen. (Ztschr. Zuckerind. čechoslovak. Rep. 52. 363—64.)

RÜHLE.

Harold E. Box, *Einige Parasiten von Diatraea saccharalis.* Einer der Hauptfeinde des Zuckerrohranbaus ist der Saugwurm Diatraea saccharalis. Er hat Feinde in gewissen Parasiten, die ihre Eier in seine Larven u. Eier ablegen. Bei Verss., die die Einführung solcher Parasiten nach TUCUMAN, wo sie bisher nicht bekannt waren, zum Ziele hatten, wurde festgestellt, daß gewisse Diatraeaparasiten bereits dort heim. waren. Wahrscheinlich handelt es sich um Trichogramma minutum Riley u. Prophanurus alecto Crawl., die auch sonst in Amerika verbreitet sind. (Sugar 30. 285 bis 286.)

WILLSTAEDT.

Rudolf Freund, *Stärkere Auslaugung auf der Diffusionsbatterie.* Soll dadurch die Wirtschaftlichkeit nicht gefährdet werden, so muß zu den von GUTWIRT (C. 1928.

I. 2467) u. anderen empfohlenen Maßnahmen noch eine vollkommeneren chem. Betriebsnachschaу treten. (Ztschr. Zuckerind. čechoslovak. Rep. 52. 362—63.) RÜHLE.

Ernst Thielepape und **Paul Meier**, *Untersuchungen zur richtigen Handhabung der Dünnsaftschwefelei.* (Schwefelei, I. Mitt.) Vff. teilen Ergebnisse von Unterss. aus der Betriebszeit 1927 mit, die zwingende Schlüsse auf die Dünnsaftschwefelei zulassen u. die kurz gekennzeichneten Anschauungen über die vorteilhafteste Ausführung der Dünnsaftschwefelei zum Teil bestätigen u. ergänzen. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1928. 233—41.) RÜHLE.

J. Zamaron, *Untersuchung über das Klären von Rohzucker durch Decken mit Wasser und Dampf in Zentrifugen zur Gewinnung weißen Zuckers.* Betriebstechn. Erörterung, insbesondere über die dabei eintretenden Verluste an Krystallzucker. (Bull. Assoc. Chimistes Suer. Dist. 45. 505—08.) RÜHLE.

Fr. Nosek, *Ein Beitrag zur Technik des Kochens.* Betriebstechn. Erörterung des Kochens der Füllmassen vom wärmetechn. Standpunkte aus (vgl. die Betrachtung des Kochens vom krystallograph. Standpunkte aus C. 1928. II. 501). (Ztschr. Zuckerind. čechoslovak. Rep. 52. 449—55.) RÜHLE.

M. F. Staudinger, *Das Eindampfen unter Druck.* Verschiedene Apparate zum Eindampfen von Zuckerlsgg. unter Druck werden beschrieben. Vf. setzt sich auch mit den Bedenken auseinander, die von manchen Seiten gegen die Anwendung solcher Apparate erhoben worden sind. (Sugar 30. 291—92.) WILLSTAEDT.

P. Honig und **W. F. Alewyn**, *Über die Zentrifugierung von Säften.* **M. van de Kreke**, *Analytischer Teil.* Verss. mit der „De Laval“-Zentrifuge, nach denen in den zu verdampfenden oder zu verkoehenden Prodd. (Dünnsaft, Dicksaft u. Sirupen) viele durch Zentrifugieren entfernbare Stoffe vorkommen, nach deren Beseitigung die Verarbeitbarkeit verbessert wird. Der so erhaltene Zucker fällt glänzender, regelmäßiger u. heller aus. Die Zuckerausbeute wird ebenfalls verbessert. (Arch. Suikerind. Nederl.-Indië 1928. 333—75. Soerabaja, Proefstation v. d. Java-Suikerindustrie.) GD.

William E. Cross, *Die Verwendung der Melasse.* Die Herst. von Trockendünger, Milchsäure u. Calciumlactat aus Melasse, sowie ihre Verwendung in der Hefefabrikation werden beschrieben. (Sugar 30. 287—90. Tucumán, Landwirtschaftl. Versuchstation.) WILLSTAEDT.

H. Colin und **A. Chaudun**, *Die Besonderheiten der Inversion des Zuckers durch die Säuren.* Vff. erörtern an Hand des Schrifttums u. eigener Verss. die Abweichungen von dem WILHELMYSchen Gesetze, die in den letzten Jahren bei der Zuckerinversion erkannt worden sind. (Bull. Assoc. Chimistes Suer. Dist. 45. 400—06.) RÜHLE.

Haupt, *Studien über Stärkesirup und seine Verwendung.* Bericht über Kostproben durch 11 weibliche u. 5 männliche Personen, wonach 70% der Personen die mit 15% Stärkesirupzusatz unter Aussparung von Zucker hergestellten Marmeladen als die wohlschmeckendsten empfanden, bei Pflaumenkonfitüren die mit 10%, bei Aprikosen mit 5—10% Stärkesirup. Die Konsistenz der Marmelade wird nach Verf. durch den Zusatz gleichmäßiger u. die Streichfähigkeit erhöht. Ein Zusatz von mehr als 25% Stärkesirup setzt dagegen auch nach den vorliegenden Verss. die Qualität erheblich herab. Analysenergebnisse einer Anzahl ausländ. Marmeladen mit Stärkesirupgeh. (Konserven-Ind. 15. 227—29. 246—48. 282—85. 316—20.) GROSZFELD.

Emile Saillard, *Die Koeffizienten der Inversion nach Clerget bei Inversion mit Diastase. Der Punkt der leichten Filtration und die Wasserstoffionenkonzentration. Bildung reduzierender Zucker.* Die Inversionskoeffizienten sind viel kleiner bei Verwendung von Diastase zur Inversion als von HCl, da die HCl die Linksdrehung des Invertzuckers vermehrt. Die Mengen SO₂ u. Essigsäure, die bei der Unters. von Rüben leichte Filtration ermöglichen, stehen im Verhältnisse der Äquivalentgewichte beider Säuren (0,24 g C₂H₄O₂ u. 0,127 g SO₂). Der Punkt leichter Filtration (Saft angesäuert mit Essigsäure) entspricht p_H = 4,05. Bei diesem Säuregrade u. bei gewöhnlicher Temp. bilden sich innerhalb 1 Stde. nur Spuren oder kein Invertzucker. Bei der Best. des Zuckers in der Rübe polarisiert u. filtriert man unmittelbar nach Zusatz der SO₂ u. Neutralisation mit CaCO₃ (Invertaseverf.). Gefahr der Inversion der Saccharose während der Analyse ist nicht vorhanden. (Chim. et Ind. 19. 599—601.) RÜHLE.

V. Netuka und **A. Dolinek**, *Ermittlung des Aschengehaltes der Rohzucker mittels Konduktometers nach Dr. Sandera.* Mitteilung der Erfahrungen, die Vff. bei der Herst. von Sandzucker mit diesem App. gemacht haben; sie bestätigen u. ergänzen die bereits von anderer Seite mit diesem App. gemachten guten Erfahrungen. (Ztschr. Zuckerind. čechoslovak. Rep. 52. 461—63.) RÜHLE.

XV. Gärungsgewerbe.

E. Huber, *Die mongolischen Destillierapparate*. Vf. beschreibt zwei bei den Mongolen zur Herst. von *Kumys* bzw. *Karakumys*, eines aus Stutenmilch durch Hefepilzgärung gewonnenen alkoh. Getränkes, übliche Destillierapparate. (Chem. Apparatur 15. 145—47.) MEINHARD.

Ludwig Rose, *Die Alkohol- und Rumfabrikation in Costa Rica*. Zusammenfassende Darst. Als Rohstoff kommt allein das Zuckerrohr in Betracht, das allgemein in Zuckerrohrmühlen zerkleinert u. ausgepreßt wird. Der Saft mit 8—10% Zucker wird in offenen Kesseln eingedampft, abgeschäumt u., wenn die erforderliche Konz. erreicht ist, in kon. Holzformen gegossen, in denen er erstarrt. Das Erzeugnis ist die *Dulce* oder *Panela*. Es ist im Lande ein unentbehrliches Nahrungsmittel. Der dazu nicht gebrauchte Anteil wird in der von der Regierung betriebenen Monopolfabrik auf A. verarbeitet, ebenso wie die Melasse (Miel), die in zwei größeren Zuckerrfabriken des Landes anfällt. (Ztschr. Spiritusind. 51. 194—95.) RÜHLE.

Aubouy, *Die Weine von Le Gard und L'Ardeche* (Ernte 1927). Analysenergebnisse von 33 Proben. (Ann. Falsifications 21. 272—81. Nîmes, Lab. municipal.) Gd.

Hugues, *Die Weine von mit dem bekreuzten Traubenwickler befallenen Reben*. Gegenüber FABRE u. BREMOND (Ann. Falsifications 20 [1927]. 524) bemerkt Vf., daß diese mit Reben, die zugleich mit dem bekreuzten Traubenwickler (*Eudemis botrana* Schiffin, Sauerwurm [Ref.]) u. mit Schimmelpilzen befallen waren, gearbeitet haben, während Vf. mit Reben, die nur mit dem Traubenwickler befallen waren, gearbeitet hat. Hieraus allein schon sind die Unterschiede in den beiderseitigen Ergebnissen erklärlich. Außerdem hat Vf. nicht behauptet, daß mit dem Traubenwickler befallene Reben i m m e r Wein mit sehr hohem Gehalte an A. gäben. (Ann. Falsifications 21. 19—20.) RÜHLE.

M. Rüdiger und **E. Mayr**, *Die Weinschönung*. Die Ausfällung der Gelatinegerbstoffverb. ist eine sekundäre Erscheinung. Maßgebend für den Schönungsverlauf sind Ladungssinn u. Ladungsgröße der beiden Komponenten u. der Einfluß der Elektrolytionen auf die in den Grenzflächen der Teilchen wirksamen Ladungen, abhängig von der Oberflächenentw. der Teilchen. Ausschlaggebende Faktoren sind daher Dispersitätsverhältnisse der Trübung u. der Gelatineteilchen. (Ztschr. angew. Chem. 41. 809—12. Hohenheim, Württ. Landesanst. f. landwirtsch. Gewerbe.) Gd.

Philippe Malvezin, *Das Verhältnis Zucker/Alkohol und die Konservierung der süßen Weine*. Vf. erörtert die Bedeutung dieses Verhältnisses für weiße, noch Zucker enthaltende Weine. Danach ist es unmöglich, einen solchen Wein auch bei mäßiger Zugabe von SO₂ ohne Gärung zu erhalten, wenn das Verhältnis Zucker/Alkohol über 4 steigt. (Bull. Assoc. Chimistes Sucr. Dist. 45. 396—99.) RÜHLE.

Fonze-Diacon, *Salicylsäure und Natriumbenzoat zur Halbbarmmachung von Weinproben*. Besprechung der Störungen bei der Best. der flüchtigen Säuren in derartigen Proben nach den verschiedenen in Frankreich gebräuchlichen Untersuchungsmethoden. (Ann. Falsifications 21. 266—72.) GROSZSFELD.

Curt Luckow, *Über die Essigbereitung um das Jahr 1800*. Auszug aus einer im Jahre 1803 in Frankfurt (wohl am Main) erschienenen kleinen Broschüre, die einen tiefen Einblick in die Verhältnisse der damaligen Essigindustrie tun läßt. (Dtsch. Essigind. 32. 227—30.) RÜHLE.

Assen Kantardjiew, *Eine Abänderung des Mikroverfahrens von Lindner für Gärungsversuche*. Um auch Gärungen ohne Gasentw. zu erkennen, empfiehlt Vf. an Stelle von Zusatz von CaCO₃ zur Fl., woraus sich durch gebildete Säure CO₂ entwickelt, nach HENNEBERG Zusatz von Lakmus, wodurch auch gleichzeitige Bldg. von Säure u. Gas erkannt werden kann. (Lait 8. 590—92. Sofia, Univ.) GROSZSFELD.

XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

A. Walter, *Die Kältetechnik in der Nahrungsmittelindustrie*. Beschreibung moderner Anlagen an Hand einer Zeichnung u. von Abb. (Ztschr. angew. Chem. 41. 797—801. Berlin-Tegel.) GROSZSFELD.

M. P. Neumann, *Neues aus der Technik der Mehl- und Broterzeugung*. Kurze Besprechung der neueren Fortschritte, im besonderen Schälung des Getreides, so die Naßschälung, Bäckereierrichtungen, Arbeiten über Backfähigkeit, den inneren Zustand des Kornes, Verwendung von Mahlzubereitungen, Zusätze von Phosphaten

u. Sulfaten, Behandlung des Mehles mit O₂ abgebenden Gasen, Bleichung des Mehles, Befürwortung des Roggens als Brotkorn neben der vollen Wertung des Weizens, des Schwarz- u. Vollkornbrottes, Beeinflussung der Teiggärung durch Sauerteig-Rein-zucht-kulturen. (Ztschr. angew. Chem. 41. 792—94. Berlin, Vers.- u. Forschungsanst. für Getreideverarbeitung.) GROSZFELD.

Mohs, *Mehlbehandlung*. Besprechung der neueren Verff. zur Mehlveredelung durch Verbesserung der Backfähigkeit, Bleichung u. Brauchbarmachung einheim. Getreidesorten zur Brotbereitung. (Ztschr. ges. Getreidewesen 15. 117—25. Berlin, Institut für Müllerei.) GROSZFELD.

Kurt Seidel, *Die Bestimmung des Mischungsverhältnisses von Roggen- und Weizenmehl*. Zur Erzielung verwertbarer Ergebnisse genügen weder die Auszählverff. noch die Quellungs- u. Sedimentierverff. für sich, sondern nur die mkr. u. die übliche chem. Unters. in Verb. miteinander. Für die Praxis brauchbar sind die Sedimentierungen mit 7,5%/ig. Choralhydrat, 5%/ig. Formaldehyd, 30%/ig. A. u. 0,05-n. NaOH + 0,05-n. HCl. Stets sind eine Methode für Stärke u. eine für Eiweiß nebeneinander auszuführen. Die Haltbarkeit des Schaumes ist ein gutes Merkmal für Zusatz von Nachmehl, wovon bis 8% die Beständigkeit erhöhen, größere Mengen sie erniedrigen. (Ztschr. ges. Getreidewesen 15. 125—35. Berlin, Inst. f. Getreidelagerung.) GROSZFELD.

—, *Über das Weichwerden eingelegter Gurken*. Von den verschiedenen Umständen, die hierauf einwirken, sind die Witterungseinw. während des Wachstums der Gurken von wesentlichster Bedeutung. Für die Gurkenkonservierung hinsichtlich Haltbarkeit, Schönheit des Aussehens u. Festigkeit der Gurken hat sich das Abacterin Extra (Gesellschaft für Sterilisation, Berlin W.) sehr gut bewährt. (Dtsch. Essigind. 32. 230—31.) RÜHLE.

—, *Die Mineralwasser- und Fruchtsaftindustrie*. Beschreibung der techn. Anlagen zur Herst. von Mineralwasser u. Fruchtsäften der Idris Ltd., Camden Town, London. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 4. 279—83. 294.) SIEBERT.

Erich Walter, *Die Herstellung von Fruchtsäften und Fruchtsirupen*. Zusammenfassende Erörterung. (Ztschr. ges. Mineralwasser-Kohlensäure-Ind. 34. 239—41.) RÜHLE.

Eduard Jacobsen, *Neuzeitliche Mittel zur Konservierung von Fruchtsäften*. Schilderung der neuzeitlichen Ausführung der Sterilisation, der Pasteurisation, der Konservierung mit chem. Mitteln u. vor allem der Entkeimung mittels Entkeimungsfiler. Die Wrkg. der Entkeimungsfilterschichten beruht auf der außerordentlichen Feinheit ihrer Poren, die noch kleiner sind als die Bakterien. (Ztschr. ges. Mineralwasser-Kohlensäure-Ind. 34. 227—28. Berlin.) BLOCH.

H. R. Jensen, *Kakaotannin und seine Bestimmung*. Der wss. Auszug von Kakaokernen gibt alle Rkk. eines typ. Phlobatannin (Catechutannin). Zur Best. wurden 25 g n. vollgerösteter nicht alkalischer feingemahlener Kakaokerne mit 460 ccm W. gemischt mit etwa 37 ccm 0,1-n. NaOH (pH des Gemisches etwas unter 7) 30 Min. im Wasserbade ausgezogen. 60 ccm des Filtrates (= 2,5 g Kakaokern) wurden mit 150 ccm gesätt. Cinchoninlsg. ausgefällt u. die Fällung nach 18 Stdn. filtriert u. gewogen. Ergebnisse für 11 Proben 5,2—6,5%, Mittel 5,9% Tannin. entsprechend 13,8% in der fettfreien Trockenmasse; Kakaoschalen enthielten dagegen nur 8,76% Tannin, N-Geh. der Fällungen im Mittel 4,49%, fast wie bei Hopfen- u. Teetannin (4,3%). Da der Cinchonin-Nd. I. in A. u. durch Alkali u. Chlf. zerlegt wird, kann das Tannin leicht in das Pb-Salz übergeführt u. acetyliert werden. (Analyst 53. 365—68.) Gd.

J. Froidevaux, *Das Kochen der Nahrungsmittel unter Druck*. Vergleichende Verss. mit Fleisch, nach denen bei Kochen unter Druck, wodurch besonders die Kochzeit abgekürzt u. am Brennstoff gespart wird, gegenüber dem üblichen Kochen die Menge Aminosäure u. NH₃ erhöht wird. Die erhaltene Fleischbrühe war jedoch nährstoffärmer u. das Kochfleisch besser als sonst. (Ann. Falsifications 21. 252—57. Paris, Lab. Municipal.) GROSZFELD.

Alb.-J.-J. Vandevelde, *Die Wirkung der Halogene auf die Milch und deren Bestandteile*. (Lait 8. 495—500. — C. 1928. II. 404.) GROSZFELD.

M. Pellet, *Beitrag zur Untersuchung der sterilisierten Milch*. Sehr ausführliche u. eingehende Studie über die Technik der Milchsterilisierung, im besonderen die bei der Sterilisierung zu beachtenden Milchbestandteile, die einzelnen natürlichen Einflüsse auf die Milch beim Aufbewahren, die einzelnen Verff. u. Mittel der Konservierung, Einfluß der letzteren auf die Milchbestandteile u. deren Änderungen, bevorzugte Sterilisationsverff., Verss. über den Verlauf einiger Sterilisierungsverff.

Hinweis auf die große Bedeutung der Milchkonservierung für die heutige Milchwirtschaft u. Milchkonservierung. (Lait 8. 13—20. 108—17. 310—18. 501—08. 584—90.) Gd.

George Monroe Bateman und **Paul Francis Sharp**, *Eine Untersuchung über die scheinbare Viscosität von Milch unter dem Einflusse einiger physikalischer Faktoren.* Der Viscositätskoeffizient n von Vollmilch, kondensierter u. gewöhnlicher Magermilch ist nicht unabhängig von einer Größe F (shearing force), die zum Radius r u. Länge l der Capillare, dem Druck P u. der Gravitationskonstante g in folgender Beziehung steht: $F = rgP/2l$; mit zunehmendem F wächst n u. nähert sich bei hohen Werten von F einer Konstanten. Die Krümmung der Viscosität/Druckkurve ist am größten in dem Gebiete von F , das gewöhnlich zur Best. der Viscosität (V) der Milch verwendet wird, daher eine schlechte Übereinstimmung der Ergebnisse verschiedener Untersucher. Bewegung kann die V von Milch mit Klümpchen oder Fettkonglomeraten erniedrigen, nicht aber von Magermilch oder homogenisierter Milch. Bei Magermilch steigt V mit dem Alter u. läßt sich auch mechan. nicht rückgängig machen. Homogenisierung erhöht deutlich V bei Vollmilch, ändert V aber nicht bei Magermilch. Die Pasteurisierung letzterer bei 62° für 30 Min. bewirkt eine geringe Abnahme von V bei 25°. Gefrorene Magermilch zeigt nach einem Tage Abnahme von V , nach mehreren Tagen in gefrorenem Zustande aber wieder Annäherung an den ursprünglichen Wert. Wiederholtes Gefrieren u. Auftauen wirkte wie Aufbewahrung in gefrorenem Zustande. Bei Verdünnung von Magermilch mit W. zeigte sich daß V nicht in geradliniger Beziehung zum Geh. an Trockenmasse steht (leicht gebogene Kurve). V zeigt daher nicht notwendigerweise den genauen Geh. an Trockenmasse an, außer vielleicht für bestimmte Gruppen von Proben. (Journ. agricult. Res. 36. 647—74. Cornell Univ. New York, State College of Agriculture.) GROSZFIELD.

M. Seelemann, *Fortschritte auf dem Gebiete der Milchhygiene.* Besprechung der Fortschritte im Verkehr mit Vorzugsmilch, Kontrolle derselben, der Notwendigkeit einer Sanierung der heim. Viehbestände, Befreiung derselben von Euterkrankheiten. Vorteile der Dauerpasteurisierung. (Ztschr. angew. Chem. 41. 794—97. Kiel, Preuß. Vers.- u. Forsch.-Anst. f. Milchwirtschaft.) GROSZFIELD.

Marc Fouassier, *Die Gegenwart peptonisierender und hitzebeständiger Keime in der Milch.* Vf. hat außer Milchsäurebakterien (M) verschiedene andere, so $B. subtilis$ (S), $Tyrotrix tenuis$ (T) u. $Oldium lactis$ (O) isoliert, von denen T , weniger O , gegen H_2O_2 stark katalyt. wirken. Die rasche Zers. von H_2O_2 zeigt sich auch darin, daß mit demselben konservierte pasteurisierte Milch bei Impfung mit genannten Bakterien rasch wieder Säure bildet, besonders bei Mischimpfung mit $S + M$ oder $T + M$. Bldg. mehrfacher Mengen, während die Säurebldg. bei M allein stark gehemmt ist u. bei S oder T allein ausbleibt. Verss. über die Ausnutzung der peptonisierenden Fähigkeit von S zu einer Art Vorverdauung von Futter unter Fütterung von Mäusen mit entsprechend vorbehandelten gewalzten Haferkörnern führten zu bedeutend erhöhten Gewichtszunahmen gegenüber den Kontrollverss. (Lait 8. 563—74. Paris, Inst. Pasteur.) Gd.

Constantin Gorini, *Einfluß des saprophytischen und parasitischen Lebens auf die acidoproteolytische Fähigkeit bei den pathogenen Bakterien.* Einige Bakterienarten entwickeln sich physiolog. heterogen u. bilden Stämme, die sich in der Milch verschieden verhalten. Diese Verschiedenheit besteht nicht in der Fähigkeit oder Unfähigkeit die Milch zum Gerinnen zu bringen, sondern in einem verschiedenen Koagulationsmechanismus, indem die einen (die einfachen) mittels saccharolyt. Fermente Säure bilden u. einen festen Quark ohne Digestion erzeugen; die andern dagegen erzeugen nur wenig Säure u. koagulieren mittels eines Chymosins unter Bldg. eines flockigen, der Digestion unterworfenen Quarkes. Erstere treten leicht in Wrkg., letztere unter gewissen Schwierigkeiten, da sie besondere Anforderungen an Beschaffenheit u. Sterilisation der Milch, genügend lange Inkubationsdauer u. Ggw. stimulierender Stoffe stellen. (Lait 8. 465—74. Mailand, Inst. superieur d'Agriculture.) GROSZFIELD.

W. van Dam, *Technische Versuche über den Einfluß der Butterungstemperatur auf den Fettgehalt der Buttermilch bei der Bereitung von Butter aus tiefgekühltem Rahm.* (Lait 8. 574—83. — C. 1928. I. 1816.) GROSZFIELD.

W. Dorner, *Die Silofutterkonservierung und die Käse- und Buttererzeugung in der Schweiz.* Besprechung der Blähungserscheinungen, insbesondere bei Käse an Hand von Lichtbildern. Das Süßgrünfutter enthält eine große Anzahl Buttersäurebazillen, die die Käseblähungen verursachen. Da noch kein Mittel zur Verhinderung der Erscheinung bekannt ist, darf bei Verwendung der Milch zu Emmentaler-, Gruyère-Spalen u. ähnliche Käsesorten, die während der Herst. hoch erhitzt werden, weder saures

noch süßes Silofutter verfüttert werden. Das gleiche gilt für elektr. Ensilage sowie Ensilage von Sonnenblumen u. Topinambur, auch solche mit Mais, obwohl in gewissen Fällen gute Ergebnisse liefernd, ist nicht empfehlenswert. (Lait 8. 379—86. 483—95. Liebfeld-Bern, établissement fédéral d'industrie laitière et de bactériol.) GROSZFELD.

S. Paraschtschuk, *Die Wege des Eindringens von Schimmelpilzen in die Butter*. Gefunden wurde, daß besonders von den Bastmatten, die auf 1 g 1000—21 000 vermehrungsfähige Pilzzellen (besonders Mucorarten, dann auch Oidium lactis u. Monilia alba) enthielten, Keime in die Butter übergehen können. In den Kühlkammern für Butter waren Penicilliumformen vorherrschend. Im Laderaum des Schiffes sind Schimmelsporen stets vorhanden, gefährlich aber erst dann, wenn die Wände befallen werden, Gegenmittel richtige Ventilation; ähnlich in den isotherm. Waggons. Gegen Salz ist Oidium lactis am empfindlichsten, Hemmung bereits bei 10%, am unempfindlichsten Penicillium u. Chladosporum herbarum nigritans. Aus dem Auslande stammende Faßdauben waren vielfach durch Mycel infiziert, alte, im Hafens ohne Schutz gelagerte Dauben, oft weniger, was sich durch Austrocknen erklärt. (Milchwirtschaftl. Ztrbl. 57. 181—83. 197—201. Leningrad, Milchwirtschaftl. Untersuchungs-lab.) Gd.

A. Beythien und **H. Hempel**, *Über die Tätigkeit des Chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Dresden im Jahre 1927*. Bericht über die Ergebnisse der zur Unters. gelangten Fleisch-, Wurst-, Milch- u. Molkerei-, Käse-, Butter-, Margarine-, Fett- u. Ölprodd. (Pharmaz. Zentralhalle 69. 309—12. Dresden.) L. JOSEPHY.

A. Röttinger und **K. Woidich**, *Eine Halbmikromethode zur Bestimmung des Klebergehaltes in Mehlen*. Beschreibung einer Vorr., die die Kleberwaschung mit nur 1 kg Mehl ebenso genau wie nach dem Makroverf. ermöglicht. Herstellerin des App.: Mühlenchemie, G. m. b. H., Frankfurt a. M., Lindenstr. 27. Zur Umrechnung von Trockenkleber auf Naßkleber wurde der mittlere Faktor 2,95 gefunden. (Ztschr. ges. Getreiewesen 15. 140—43. Wien, Lebensmittelversuchsanstalt der Industrie des Handels u. der Gewerbe.) GROSZFELD.

Stan. Reynaert, *Bestimmung der Trockensubstanz und des Stärkegehaltes in Kartoffeln durch Bestimmung des spezifischen Gewichts*. Vf. beschreibt drei Methoden: 1. Best. des spezif. Gewichts mittels einer Salzlg.; 2. Best. des Vol. einer Kartoffelmenge, deren Gewicht bekannt ist; 3. hydrostat. Wage. Aus einer Tabelle nach MAERCKER läßt sich für jedes spezif. Gewicht der entsprechende %-Geh. Trockensubstanz u. Stärke entnehmen. (Natuurwetenschappelijk Tijdschr. 10. 117—24. Leuven.) K. WOLF.

William Bennett Adam, *Bestimmung der färbenden Bestandteile der Kakaobohne*. Die färbenden Stoffe sind Umsetzungsprodd. von dem ursprünglich vorhandenen Catechin u. Tannin. Ersteres ist in fermentierten Bohnen nicht mehr vorhanden, letzteres um etwa 1,90% vermindert. Zur Best. des Catechins wird die Probe 2 Tage lang sorgfältig mit PAc. im Soxhletapp. entfettet, dann 5 Tage mit Chlf. zur Entfernung der Xanthinbasen ausgezogen. Hierauf geht nach etwa 12-tägiger Extraktion mit Ä. das Catechin in Lsg. Best. desselben colorimetr. nach MITCHELL-GLASSTONE (vgl. C. 1925. I. 2458). Gefunden 0,62—0,80%. (Analyst 53. 369—72. Bristol, J. S. FRY & Sons Ltd.) GROSZFELD.

A. Heiduschka und **F. Muth**, *Über Nicotin im Tabak*. II. (I. vgl. C. 1927. II. 884.) Es wurden 16 verschiedene Zigarettenarten unter gleichen physikal. Bedingungen untersucht. Die Unters. des Tabaks wurde mit dem Inhalt von 5 Zigaretten nach RASMUSSEN (Ztschr. analyt. Chem. 55. 92—94) u. mit 10 g Trockensubstanz (3 Stdn. bei 50°) nach PFYL u. SCHMITT (C. 1927. II. 2634) vorgenommen. Das letzte Verf. bietet die Möglichkeit, in zweimal 100 ccm Destillat zwei analyt. Werte, Pikrat- u. Jodeosinzahl zu bestimmen u. gegeneinander zu kontrollieren. Die Geschwindigkeit des Rauchens wurde bei den Rauchverss. genau eingestellt. — Sämtliche, auch als unschädlich bezeichnete Proben, enthielten Nicotin. — Die Behauptung, daß bei langsamem Rauchen Nicotin im Rauche kaum mehr nachweisbar ist, weisen Vf. zurück, da bei sehr langsamem Verrauchen das nicht verbrannte Alkaloid in den kälteren Teil der Zigarette dest. u. meist zusammen mit dem Stummelteil nicht berücksichtigt wird. (Pharmaz. Zentralhalle 69. 305—07. Dresden, Sachs. Techn. Hochsch.) L. JOSEPHY.

A. Tapernoux und **R. Desrante**, *Bestimmung des Fettes in gewerblichem Casein*. Vergleichende Verss. durch Lsg. in NH₃, Ausschütteln mit PAc. u. nach TEICHERT, butyrometr. mittels H₂SO₄ u. Amylalkohol. Nach ersterem Verf. wurden höhere Ergebnisse erhalten. (Lait 8. 592—94. Lyon, Ecole Vétérinaire.) GROSZFELD.

XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

Stefan Józsa, *Über den Einfluß der wirksamen Oberfläche von Nickelkatalysatoren auf die Hydrierungsgeschwindigkeit fetter Öle*. Nach einer Einteilung der Ni-Katalysatoren in 3 Gruppen u. Beschreibung der Vers.-Apparatur schildert Vf. an Hand eines Schaubildes seine Verss., die die Vergrößerung der Rk.-Geschwindigkeit mit Zunahme der Katalysatorkonz. beweisen. Zur Best. der wirksamen Oberfläche des Katalysators bedient er sich des Verf. von RODEWALD u. MITSCHERLICH (Bodenkunde für Land- u. Forstwirte, 1916, 61), das auf der Best. der W.-Aufnahme beruht. Beim Vergleich von nach verschiedenen Verff. hergestellten Katalysatoren ergab sich zunächst keine einfache Beziehung zwischen ihrer Wirksamkeit u. der auf 1 g Ni bezogenen Oberfläche, da ja der Ni-Geh. kein Maß für das akt. Ni ist. Es wurden daher auf gleiche Weise hergestellte Katalysatoren auf verschiedene Träger (akt. u. andere Kohlen, Kieselgur, Bimsstein) niedergeschlagen, wobei festgestellt wurde, daß Katalysatoren, die in dem zu hydrierenden Material direkt hergestellt wurden, durch das Niederschlagen auf Trägern bedeutend an Wrkg. gewannen. Bei diesen ergab sich nun ein enger Zusammenhang zwischen Rk.-Geschwindigkeit u. akt. Oberfläche, doch konnte keine einfache Gleichung hierfür aufgestellt werden. (Ztschr. angew. Chem. 41. 767—71. Budapest, Techn. Hochsch.) BERLITZER.

C. Riess, *Über das Auswaschen sulfurierter Öle mit Salzlösungen*. Bei der Herst. sulfurierter Öle wird öfters das Rk.-Gemisch von Öl u. konz. H_2SO_4 zur Entfernung der überschüssigen H_2SO_4 mit einer Salzlg. (NaCl oder Na_2SO_4) gewaschen. Dabei findet zwischen Salzlg. u. sulfuriertem Fett eine Umsetzung statt, es bilden sich Natronseifen u. die äquivalente Menge Säure geht in Lsg. Vf. weist nach, daß diese Umsetzung bei mehrmaligem Ausschütteln mit Salzlg. quantitativ verläuft. Eine Probe sulfurierter u. mit NaCl-Lsg. gewaschener Ölsäure wurde durch Lösen in A. von beigemengtem NaCl befreit u. nach Abdestillieren des A. ein Aschengeh. von 11,73% ermittelt. Unter der Annahme, daß das freie H-Atom in der OSO_3H -Gruppe der Oxyfettsäure-Schwefelsäureester durch Na ersetzt ist, wurde aus der organ. gebundenen H_2SO_4 der Aschengeh. zu 11,70% berechnet. Der sulfurierte Anteil der mit NaCl-Lsg. ausgewaschenen sulfurierten Ölsäure ergab eine einer einbas. Säure vom Mol.-Gew. 372 (Stearinsäure 380) entsprechende SZ., es muß sich also beim Ausschütteln mit NaCl-Lsg. das Na-Salz der Sulfostearinsäure gebildet haben. In einem anderen Fall wurden die vereinigten NaCl-Lsgg. vom Waschen der sulfurierten Ölsäure mit NaOH titriert u. die H_2SO_4 darin gravimetr. bestimmt. Außerdem wurde in der sulfurierten gewaschenen Ölsäure Na, Cl u. SO_4 bestimmt. Der Überschuß an freier Säure gegenüber der gravimetr. bestimmten H_2SO_4 in den NaCl-Lsgg. wurde annähernd gleich der Hälfte der organ. gebundenen H_2SO_4 gefunden. Ebenso stimmte die der Hälfte des organ. gebundenen SO_3 entsprechende Menge Na mit der Differenz aus dem in der sulfurierten Ölsäure gefundenen Na u. dem darin enthaltenen Cl entsprechenden Na überein. Ein entsprechend übereinstimmender Befund bei Ölsäuremethylester zeigt, daß NaCl-Lsg. sich nicht nur mit freien Fettsäuren, sondern auch mit den Estern der Fettsäuren umsetzt. Auch beim Auswaschen sulfurierter Öle mit Na_2SO_4 -Lsg. findet eine Umsetzung in Natronseifen u. freie Säure statt, denn mehrmals mit Na_2SO_4 -Lsg. ausgewaschene sulfurierte Ölsäure ist in w. Lsgg. gegen Methylorange alkal. Vf. schließt aus seinen Verss., daß beim Auswaschen der Einwirkungsprodd. von konz. H_2SO_4 auf Öle mit Salzlg. eine teilweise Neutralisation der sulfurierten Prodd. erfolgt. Über den Neutralisationsgrad geben, wie Vf. zeigt, die pH -Werte der w. Lsg. eines sulfurierten Öls einen wertvollen Anhaltspunkt. (Collegium 1928. 298—301. Darmstadt, Vagda-Tagung.) STATHER.

M. Auerbach, *Zur Analyse von Fetten und Ölen*. Vf. schlägt erneut (vgl. C. 1927. I. 1632.) vor, als offizielle Untersuchungsmethoden für Fette u. Öle die „Einheitlichen Untersuchungsmethoden für die Fettindustrie“ der Wissenschaftlichen Zentralstelle für Öl- und Fettforschung (Wizöff) anzunehmen. Bei der nach FAHRION durchgeführten Degrasanalyse soll an Stelle der indirekten Best. des W.-Geh. die direkte eingeführt werden. Bei der Best. der Oxyfettsäuren nach FAHRION werden Reste von KCl zäh zurückgehalten, diese sind durch Veraschung zu ermitteln u. in Abzug zu bringen. Die Best. des Fettgeh. mit Chloroform soll nach Vorschlag des Vf. als handelsüblich beibehalten werden. Für die Untersuchung von Eigelb schlägt Vf. vor, den Salzgeh. nicht mehr durch Verkohlen, sondern mit Phosphor-Wolframsäure oder mit Wasserstoffsuperoxyd nach vorherigem Fällen des

Eiweißes mit Tannin zu bestimmen. Der W.-Geh. in Türkischrotölen u. sonstigen Gerbölen soll nach der Xylolmethode ermittelt werden. (Collegium 1928. 302 bis 303.)
STATHER.

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

M. Tschilikin, *Leinen und wässrige Ätznatronlösung. (Adsorption und Mercerisation.)* Bei Leinen muß die Mercerisation mit weniger konz. NaOH-Lsg. durchgeführt werden als bei Baumwolle üblich ist. Dabei wird eine gründliche Reinigung der Faser erzielt, das Gewebe wird viel reiner u. heller, Moosigwerden ist nicht beobachtet worden. Die Behandlung kann auch ohne Kettenspannarahmen u. ohne Spannung ausgeführt werden. (Melliands Textilber. 9. 592—94.)
SÜVERN.

Hugo Kauffmann, *Fremdstoffe der Baumwolle.* Von Fremdstoffen möglichst freie u. aus reinsten NaOH-Lsg. hergestellte Bleichflotten erwiesen sich als sehr beständig u. gehen in ihrer Wirksamkeit nur äußerst langsam zurück. Bei Ausschaltung photochem. Einflüsse beruht der Rückgang über die Zwischenstufe des Chlorits hinweg lediglich auf der Bldg. von Chlorat. Die Veränderungen wurden mathemat. festgelegt. Enthält die Bleichflotte als Fremdstoff ein katalyt. wirksames Metallhydroxyd, so kommt eine andere, rascher verlaufende Rk. hinzu, Entbindung von O₂. Die Wirksamkeit der Hydroxyde nimmt ab in der Reihenfolge Co: Ni: Cu: Sn: Fe, in derselben Reihenfolge erfolgt die Oxycellulosebildg. Fe₂(OH)₆ ist nicht merklich wirksam, wohl aber in Ggw. von Cu(OH)₂ u. zwar bedeutend stärker als letzteres allein. Sichtbares Licht bewirkt das Bleichen, unsichtbares die Faserschädigung. Es wurden Stoffe gefunden, die die Baumwolle für sichtbares Licht so stark sensibilisieren, daß sie schon bei 8-std. Belichtung u. hinter Glas vollständig morsch wird. Bei MgCl₂ konnten Faserschädigungen bereits unterhalb 100° festgestellt werden. Zum Nachweis Mg-haltiger Schlichte erwies sich p-Nitrobenzolzoresorcin geeignet. Über die Fluorescenz von Schmierölen werden nähere Angaben gemacht, die geringe Fluorescenz gereinigter Baumwolle rührt von Resten des Baumwollwachses her. (Melliands Textilber. 9. 575—77. Reutlingen.)
SÜVERN.

Takeo Takahashi, *Über das Entbasten der Seide. V. Einfluß von Fettsäure auf das Entbasten der Seide.* (IV. vgl. C. 1928. I. 1821.) In alkal., neutralen u. sauren Bädern wirken Fettsäuren störend auf das Entbasten ein, der Einfluß tritt nicht hervor, wenn die Acidität über dem isoelekt. Punkt des Sericins (30 cem $\frac{1}{10}$ -n. HCl in 500 cem) liegt. In der entbasteten Fl. nimmt bei einer Seifenkonz. von 0,1% die Viscosität ab, die Oberflächenspannung zu. Die Wrkg. der Seife ist nur Alkaliwrkg. auf das Sericin, die Fettsäure wird von der Seidenfaser adsorbiert u. schützt diese gegen das Alkali. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 31. 41 B.)
OSTERTAG.

Takeo Takahashi, *Über natürliche Seide. I. Das Jodaufnahmevermögen des Seidenfibroins.* Das Fibroin aus abgekochter Seide nimmt 12,7% Jod auf. Bringt man es auf verschiedene Weisen in Lsg. u. fällt es daraus wieder aus, so erhält man Jodwerte, die zwischen 5,5 u. 12,8 schwanken. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 31. 42 B.)
OSTERTAG.

G. H. Chidister, *Einige Versuche zur Behandlung von Stoff in der Stabmühle.* Bei der Raffination von Stoff hat die Behandlung in der Stabmühle vor der im Holländer den Vorteil, ohne Verkürzung der Faser höhere Festigkeit zu geben, weniger Kraft zu beanspruchen, Späne u. grobe Teile besser zu zerkleinern u. kontinuierliches Arbeiten zu ermöglichen. Verss. mit verschiedenen schweren Stäben werden mitgeteilt, Photographien der behandelten Stoffe sind beigefügt. (Paper Trade Journ. 86. Nr. 25. 51—55.)
SÜVERN.

T. R. Briggs und F. H. Rhodes, *Die Entfernung der Druckerschwärze aus Papier.* Bedrucktes Zeitungspapier wird in einer Lsg. des Reinigungsmittels zermahlen, die Lsg. der peptisierten Druckerschwärze ausgewaschen, Pappen gepreßt u. deren „Weiße“ mittels des TAYLORSchen Reflektometers (Scient. Papers Bureau Standards 405 [1920]) gemessen, wobei in verd. Säure- oder Neutralsalzlsgg. vermahlene Gemische bekannter Mengen bedruckten u. unbedruckten Papiers als Vergleichsstandard dienen. Wird für diese Gemische die „Weiße“ gegen den Prozentgeh. an unbedrucktem Papier aufgetragen, so sind die Kurven nicht linear, sondern gegen die Abszisse konvex; die farbende Kraft geringer Mengen Schwarze ist also relativ groß (vgl. BRIGGS,

Journ. physical Chem. 22 [1918]. 216). Folgende Reinigungsmittel wurden unter möglichst ident. Bedingungen verglichen: *Na-Oleat*, *Fullererde* in 0,02-n. NaOH, *Na-Silicat*, *Na-Resinat*, *NaOH*, *Na₂B₂O₇*, *Gelatine* allein u. in 0,02-n. NaOH, *Na₂CO₃*, *NH₄OH*, *Na₃PO₄*, *arab. Gummi*, *Rohrzucker*, *W.*, *Eialbumin*, *NaCl*, *CaCl₂*, *AlCl₃*, *Ca(OH)₂* (gesätt.). Am besten ist *Na-Oleat* (vollständige Reinigung in Konz. von 0,5—5 $\frac{0}{0}$), etwas weniger gut *Na-Resinat*. *Fullererde* erhöht die Reinigungswrkg. von NaOH, u. die Mischung kommt Seife fast gleich. Bei NaOH liegt der maximale Effekt bei Konz. von 0,1—0,02-n. Dest. W. u. Leitungswasser entfernen beträchtliche Mengen Schwärze; starke Säuren, Neutralsalze mit einwertigem Kation u. die Erdalkalimetallhydroxyde heben die reinigende Wrkg. des W. vollständig auf, echt gel. Nichtelektrolyte (Rohrzucker) scheinen ohne Einfluß zu sein. Arab. Gummi u. Gelatine sind nur mäßige Reinigungsmittel. Eialbumin scheint vollständig koaguliert u. vom Papier adsorbiert zu werden u. dabei die Schwärze auf den Fasern zu fixieren. Durch NaOH wird wahrscheinlich die Schwärze nicht direkt peptisiert, sondern nur auf den Fasern gelockert u. dadurch leichter abwaschbar, wobei die Waschmethode eine wichtige Rolle spielt, während in Ggw. von Seife eine stabile, leicht auswaschbare, sehr feinteilige Emulsion entsteht. Die durch die alkal. Reinigungsmittel bewirkte geringe Gelbfärbung des Holzschliffs kann durch Nachbehandlung mit HCl behoben werden. H. NaOH ist ungünstiger als k. Die Mengen Neutralsalz, die die Entfernung von Schwärze beim Vermahlen mit W. verhindern, sind sehr gering; sie steigen in der Reihenfolge AlCl₃, CaCl₂, MgCl₂ < NaCl < *Na-Citrat*; bei den 3 ersten genügen schon 0,001-n. Lsgg. Verd. HCl u. H₂SO₄ wirken ebenfalls der Reinigung entgegen, aber nicht *Citronensäure*. Bei *Na-Oleat* scheint ein Optimum der Wrkg. bei einer Konz. von ca. 10 g/l zu bestehen; die zu einer guten Reinigung erforderliche Mindestkonz. an NaOH (Gleichgewichtskonz.) ist ca. 0,02-n. Vermahlen mit W. allein vor dem NaOH-Zusatz beeinträchtigt den Reinigungseffekt. Wiederholung der Alkalibehandlung ist zwecklos. Na₃PO₄ ist fast ebenso gut als NaOH. *Na-Silicate* mit SiO₂:Na₂O = 3,89, 3,23 bzw. 2,0 verhalten sich annähernd gleich. *Protalbinsaures* u. *lysalbinsaures Na*, *Na-Caseinat*, *Saponin*, eine gesätt. *Amylalkohollsg.* u. eine Lsg. von *Süßholzextrakt* sind relativ unwirksam. — Die reinigende Wrkg. kann nicht durch Peptisationsmessungen allein beurteilt werden (Methoden von MC BAIN u. FALL). Vff. halten ihre Technik für eine aussichtsvolle Methode zur Best. des Reinigungsvermögens in direkten Waschvers. (Colloid Symposium Monograph 4 [1926]. 311 bis 327. Ithaca [N. Y.], Cornell Univ.) KRÜGER.

K. Scheringa, *Einiges über Arsenik in Tapeten und Gardinenstoffen*. In neuen Tapeten u. Gardinen kommt As in Mengen über 5 g/qm prakt. nicht mehr vor, kann aber infolge besonderer Zufälle an Wandbekleidungen noch gefunden werden. So hatte eine Tapete, deren Kleister anscheinend mit sogenanntem Rattenmehl angemengt war, in feuchter Kammer durch dauernde Entw. giftiger Dämpfe mit Geruch nach Arsen Erkrankung u. Tod des Bewohners verursacht. Die As-Menge betrug einige g/qm. Forderung eines Verbotes As-haltiger Kleister. (Pharm. Weekbl. 65. 677—79. Utrecht.) GROSZELD.

Edwin C. Jahn und **Louis E. Wise**, *Die Chemie der Holzcellulose*. IV. *Isolierung, Analyse und chemische Eigenschaften der Cellulose aus Rotfichte (Picea rubens)*. (III. vgl. WISE u. RUSSELL, C. 1924. II. 775.) Nach kurzer Besprechung des Ausgangsmaterials beschreiben Vff. die Isolierung der Cellulose nach CROSS u. BEVAN durch Chlorierung, durch Einw. von Phenol nach KALB u. SCHÖLLER (C. 1923. IV. 217) nach dem NaOH-, dem Sulfat- u. dem Sulfatverf., weiter die Herst. der α -Cellulose durch Behandlung mit 17,5 $\frac{0}{10}$ ig. NaOH, das Trocknen der Cellulose u. die Best. der α -, β - u. γ -Cellulose, der Pentosane, des Lignins u. von C u. H, weiter die Einw. von Alkali auf ungebleichten Zellstoff den Einfluß der zunehmenden Stärke des Alkalis auf die Löslichkeit u. den Pentosengeh. der ungebleichten Cellulose u. den Einfluß der Wiederbehandlung von α -Cellulose mit 17,5 $\frac{0}{10}$ ig. NaOH. Die reinste α -Cellulose wurde aus der nach CROSS u. BEVAN hergestellten Cellulose erhalten. Die Feststellung von D'ANS u. JAGER (Cellulosechemie 1923. 13), daß Cellulose in 12 Vol.- $\frac{0}{10}$ ig. NaOH bei 23 $^{\circ}$ am löslichsten ist, konnten Vff. nicht bestätigen. Mit steigender Konz. des Alkalis steigt auch die Entfernung der Pentosane. Es war unmöglich, eine α -Cellulose zu bekommen, von der bei Wiederbehandlung mit Alkali nichts mehr in Lsg. ging. (Paper Ind. 10. 244—52. Syracuse, N. Y.) BRAUNS.

F. W. Klingstedt, *Über die Furfurolabspaltung der Oxycellulose*. Nach Beschreibung der Theorien über die Natur der Oxycellulose berichtet Vf. über eigene

Unters., bei denen er die Furfurolabspaltung aus Oxycellulose verschiedenen Darst. studiert. Da die Fällung mit Phloroglucin, das auch mit Oxymethylfurfurol einen Nd gibt, zu unsichere Resultate liefert, benutzt Vf. Barbitursäure zur Best. des Furfurols. Die Unters. ergaben, daß die nicht zu stark abgebaute, oxydierte Cellulose trotz ihrer hohen Cu-Zahl u. ihrer großen Alkalilöslichkeit keine Furfurol abspaltenden Gruppen wie Glucuronsäure u. a. in nennenswerter Menge enthalten u. daß keine wesentlichen Unterschiede bzgl. der untersuchten Eigg. bei den Oxydationsprodd. der Baumwolle u. der Cellulose des ungebleichten Sulfitzellstoffs zu finden sind. (Zellstoff u. Papier 8. 471—74.)

BRAUNS.

Badermann, *Die deutsche Zellhornfabrikation und deren Gefahrenverhütung*. Die bei der Herst. u. Verarbeitung des Celluloids vorzunehmenden Schutzmaßnahmen sind besprochen. (Kunststoffe 18. 101—05. 135—36. Niederschönhausen.) SÜVERN.

A. Büch, *Die Selbstkostenrechnungen der Rohcelluloidfabriken*. Es wird buchmäßige Einteilung in 3 Hauptabschnitte: Herst. der Nitrocellulose, Herst. des Rohcelluloids bis zur Trockenkammer, Verarbeitung des von der Trockenkammer kommenden Rohcelluloids zur Fertigware, empfohlen. (Kunststoffe 18. 104—05.) SÜVERN.

Fritz Loewy, *Moderne Spezialkunstseiden in der Seidenweberei*. A. *Die Bedeutung der Acetatseide*. Angaben über neuere in u. ausl. Gewebe, Webart u. Preise, mit Mikrographien. (Seide 33. 232—37. Berlin.) SÜVERN.

—, *Acetatseide*. Angaben über die Acetatseidenhersteller in den einzelnen Ländern u. die fortschreitende Entw. der Acetatseidenindustrie. (Seide 33. 215—26.) SÜVERN.

Ernst Waser, *Viscose oder Acetatseide*. Nach Erörterungen über die Natur kolloider Lsgg. werden die wesentlichsten Eigg. der beiden Kunstseidearten besprochen. (Melliands Textilber. 9. 485—87. Zürich.) SÜVERN.

R. Mortgat, *Die Herstellung der Viscosekunstseide*. IV. (Vgl. C. 1928. I. 3130.) Es wird das Lösen des Xanthats u. die Weiterbehandlung dieser Lsg. an Hand von Abbildungen der dabei verwendeten App. besprochen. (Ind. chimique 15. 234 bis 238.) RÜHLE.

Krüger, *Nitrocellulose- oder Acetylcellulosefilm. Celluloseacetomitate*. Unter besonderer Berücksichtigung der Verwendbarkeit für *photograph. Filme* weist Vf. auf die Unterschiede hin, die trotz der formalen Analogie zwischen den Bildungsbedingungen der *Cellulosenitrate* u. *Celluloseacetate* bestehen. Außer den chem. Unterschieden sind auch durch den verschiedenen Grad der Teilchenverkleinerung bei der Nitrierung bzw. Acetylierung bedingte Unterschiede der kolloiden Struktur zu berücksichtigen, auf die auch zum Teil die Unterschiede der mechan. Eigg. zurückzuführen sein dürften. Der Vergleich fällt im allgemeinen zuungunsten des Acetats aus. Vf. geht dann auf die *Celluloseacetomitate* ein, die die Herabsetzung der Entflammbarkeit mit günstigen mechan. Eigg. u. Plastizierbarkeit mit Campher vereinen. (Photogr. Industrie 26. 690—92.) LESZYNSKI.

M. Münzinger, *Die moderne Kunstlederfabrikation*. (Melliands Textilber. 9. 507—08. 580—81.) SÜVERN.

P. Martell, *Über Kunstleder*. Die Herst. von Kunstleder auf einer Unterlage aus Textilstoffen u. aus Leder- oder Hautfasern ist beschrieben. (Kunststoffe 18. 106 bis 107.) SÜVERN.

F. Vacher, *Die Herstellung leise gehender Zahnräder*. Die Räder werden aus *Celoron* von der *Diamond State Fibre Company* hergestellt. *Celoron* wird gewonnen durch Tränken langfaseriger Baumwollgewebe mit fl. synthet. Phenolharz u. Erhitzen. (Rev. gén. Matières plast. 4. 347—49.) SÜVERN.

Hans Fikentscher, *Die technologischen Unterschiede der jetzt hauptsächlich handelsüblichen Rohbaumwollen unter besonderer Berücksichtigung der Untersuchungsmethoden*. (Fortsetzung u. Schluß zu C. 1928. I. 3129.) Zusammenfassend wird ausgeführt, daß man aus den Untersuchungsergebnissen nicht von einer anderen Baumwollprobe gleichen Namens dieselben Ergebnisse erwarten darf. Es muß davon abgewichen werden, die Handelssorten nach Gebieten zu bezeichnen, da es den Verbrauchern nur auf die Eigg., nicht auf die Herkunft ankommt. Ein techn. Standardsystem müßte vor allem Farbe, Verunreinigungen, Stapellänge, Feinheit, Reißlänge, Rauigkeitsgrad u. Dehnbarkeit enthalten. In verhältnismäßig kurzer Zeit ist zu bestimmen die Stapellänge mit dem Stapelmesser, die Feinheit durch die Wägemethode u. die Farbe durch Klassifizieren nach noch aufzustellenden Farbnormen. Die anderen Faktoren sind schwieriger zu bestimmen. (Melliands Textilber. 9. 479—82. 566—67.) SÜVERN.

Korn, *Prüfung von Molette-Wasserzeichen*. Durch Prüfen mit NaOH-Lsg. kann nicht in allen Fällen sicher entschieden werden, ob das Wasserzeichen während der Fabrikation auf der Papiermaschine oder nachträglich in das Papier eingedrückt worden ist. Bleibt das Wasserzeichen nach längerem Liegen in NaOH-Lsg. vollkommen sichtbar, so ist seine Erzeugung auf der Maschine erwiesen, bleiben nur Spuren zurück, so wird man im allgemeinen annehmen können, daß der Eindruck auf der Papiermaschine stattgefunden hat, verschwindet das Wasserzeichen in der NaOH-Lsg. vollständig, so ist eine Entscheidung nicht mehr möglich. Mit den sogenannten Wasserzeichenfarben hergestellte Wasserzeichen verschwinden fast augenblicklich beim Behandeln mit organ. Lösungsm. u. nach dem Trocknen des Papiers bleiben nur in der Aufsicht stellenweise geringfügige Eindrücke zurück. (Wchbl. Papierfabr. 59. 718—19. Berlin-Dahlem.)

SÜVERN.

E. Ristenpart, *Oxycellulose und Mercerisationsgrad*. Oxycellulose geht mit J nur eine verhältnismäßig lose Bindung ein, die sich durch W. ebenso schnell wie bei Cellulose löst. Ggw. von Oxycellulose erschwert die LANGESCHE Probe (J in ZnCl₂ + JK) u. da auch die übrigen Erkennungsmerkmale mercerisierter Baumwolle, Erhöhung der Festigkeit u. Vertiefung der substantiven Färbung durch Oxycellulose verwischt werden, ist durch die Anwesenheit von Oxycellulose der Nachweis der Mercerisation einer zu untersuchenden Probe überhaupt in Frage gestellt. Durch das Mikroskop ist nur nachzuweisen, ob mercerisiert wurde oder nicht. (Melliands Textilber. 9. 577—79.)

SÜVERN.

Fritz Baum, *Über die analytische Bewertung von technischen Caseinen*. Unter Berücksichtigung der von MARCUSSON u. PICARD (C. 1927. I. 1910) geschaffenen Best.-Methode des Säure- u. Fettgeh. in techn. Caseinen stellt Vf. die Forderung auf, die vollkommene elementare Zus. festzustellen, also auch neben der Best. der Aschengehalte die Best. des W.- u. N-Geh. der Caseine vorzunehmen. Diese Notwendigkeit wird an Hand einer tabellar. Zusammenstellung der Werte für die freie Caseinsubstanz u. der Begleitstoffe erwiesen. Die bedeutenden Schwankungen der Werte lassen erkennen, daß man zur Bewertung des Caseins über die vollständige elementare Zus. verfügen muß. (Chem.-Ztg. 52. 517—18.)

SIEBERT.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

—, *Ein neuer Schlagwetteranzeiger*. Beschreibung eines von der Union Carbide and Carbon Corp., Long Island, ausgeführten *Schlagwetteranzeigers*, bei dem die Temp.-Erhöhung eines Pt-Drahtes in Ggw. von Grubengas gemessen u. auf einer Skala unmittelbar der Prozentgeh. an CH₄ abgelesen wird. (Umschau 32. 496—97.)

SIEBERT.

David Brownlie, *Tiefstemperaturverkokung von australischen Ligniten*. Analysen austral. Lignite u. Verss. zu ihrer techn. Verwendung. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 4. 284—86. 290.)

SIEBERT.

R. Duchène, *Der Steinkohlenteer, seine Behandlung und seine Anwendungen*. Nach einer geschichtlichen Einleitung werden die Zus., die physikal. Eigg., die industrielle Aufarbeitung, Entwässerung, kontinuierliche Dest. u. die hauptsächlichsten Endprodd. kurz besprochen. Die Abb. sind von der Teerdest. der Société du Gaz de Paris. (Science et Ind. 12. Nr. 174. 40—46.)

WILKE.

C. L. Philips, *Gleichmäßige Zusammensetzung des Gases*. Im Interesse der Verbraucher u. des einwandfreien Arbeitens von Gasverbrauchsapp. ist gleichmäßige Zus. des Gases erforderlich, um dadurch der Forderung von BUNTE bzgl. Unveränderlichkeit des Wertes $K = \text{Heizwert} : \sqrt{D}$. zu genügen. Vf. empfiehlt deshalb Änderung der App. zur Kontrolle des Heizwertes in der Art, daß sie direkt den Wert K anzeigen, indem Ausflußmenge u. Temp.-Unterschied des W. konstant gehalten werden, jede Änderung von D. aber durch Erhöhung bzw. Minderung des Gasdrucks ausgeglichen wird. Die Bauart der Gasdruckregler müßte also die Leistung eines dem jeweiligen D. entsprechenden Normaldrucks u. einer die Reibungsverluste ausgleichenden Erhöhung gestatten. (Het Gas 48. 288—91.)

WOLFFRAM.

J. C. Meuwissen, *Das Trocknen von Gas*. Vf. erörtert grundlegend die Vor- u. Nachteile der Trocknung von Gas, die Durchführung u. Kosten der verschiedenen Verff. mittels Kompression, starker Abkühlung, auf chem. Wege (H₂SO₄, CaCl₂, Glycerin) u. physikal. durch Silicagel, die Anwendbarkeit auch bei mit W. abgeschlossenen Gasbehältern durch Überschichtung mit Öl u. die Notwendigkeit, in allen Fällen zur Ver-

meidung von Staubablagerungen Öl in das Rohrnetz einzuspritzen. (Het Gas 48. 291—95.)

R. T. Elworthy, *Naturgas als Rohstoff für die chemische Industrie*. Überblick über die Gewinnung, Zus. u. techn. Verwendung von *Naturgasen* in Amerika. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 4. 275—78.)

WOLFFRAM.

Hans Kirst, *Die veränderlichen mittleren spezifischen Wärmen der Feurgase bei Dampfkesselberechnungen*. Zwecks Erleichterung der wärmetechn. Berechnung von Dampfkesseln hat Vf. die dabei gebrauchten Mittelwerte der spezif. Wärmen der Feurgase (für verschiedene Temp. bei konstantem Druck) für häufig vorkommende Brennstoffe in Kurvenform zusammengestellt. Die zweckmäßige Anwendung derselben wird mit 2 verschiedenartigen Rechnungsgängen am Beispiel eines Hochdruckkessels für Kohlenstaubfeuerung erläutert. (Wärme 51. 491—96. Dresden, Techn. Hochschule.)

WOLFFRAM.

Fr. Sass, *Die Verbrennung im Kraftwagenmotor, ihre Gefahren und ihre Unwirtschaftlichkeit*. Die durch unvollkommene Verbrennung in Verbrennungsmotoren entstehenden Brennstoffverluste u. die Möglichkeit gesundheitlicher Schädigungen durch den CO-Geh. der Abgase müssen durch Unters. der Gemischbildg. in Vergasermotoren, die für den Verbrennungsvorgang ausschlaggebend ist, ausgeschaltet werden. Es wird ein App. beschrieben, in dem der Zerstäubungsvorgang eines fl. Brennstoffs in Luft u. die Verbrennung dieses Gemisches photograph. verfolgt werden kann. (Auto-Technik 17. No. 15. 6—8. Gewerbefleiß 107. 77—87.)

RÖLL.

J. H. Frydender, *Die Antiklopfmittel*. Vf. gibt eine Übersicht über die Hauptverf. zur Herst. von *Tetraäthylblei*, *Eisencarbonyl* u. *Nickelcarbonyl* u. über die Verwendung dieser Verb. sowie des *Thalliums* u. seiner Verb. als *Antiklopfmittel* für Verbrennungsmotoren. (Rev. Produits chim. 31. 361—64.)

RÖLL.

W. Schalfew, *Die „Kugel- und Ring“-Methode zur Bestimmung der Erweichungstemperatur von Bitumen und ihr Vergleich mit der Methode von Kremer-Sarnow*. Beschreibung der Methode, die genauere u. besser reproduzierbare Werte gibt als die nach KREMER-SARNOW. Die nach letzterer Methode gefundenen Werte können mit ausreichender Genauigkeit als 9% niedriger angenommen werden als die nach der Kugel- u. Ringmethode. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal Chimitscheskoi Promyshlennosti] 5. 223—25.)

RÖLL.

Schlicke, *Der Wert der CO-Anzeige*. CO₂-Anzeiger gelten heute als fast unerlässlicher Bestandteil jeder Kesselfeuerung, während man die regelmäßige Messung von CO noch ziemlich selten findet. Vf. erörtert die große Bedeutung der letzteren, da nicht nur der Verlust an freier Wärme, sondern auch derjenige an CO den Wirkungsgrad der Wärmeübertragung erheblich beeinflusst, allerdings muß der CO-Anzeiger große Meßgenauigkeit aufweisen. Als Beispiel werden für 3 verschiedene Kohlenarten die Wärmeverluste in % des Heizwertes in graph. Form zusammengestellt. (Feuerungstechnik 16. 161—62. Berlin-Wilmersdorf.)

WOLFFRAM.

XXI. Leder; Gerbstoffe.

R. O. Herzog, *Proteinchemie*. Bemerkungen zu der Arbeit von O. GERNGROSS (C. 1928. I. 3139). (Ztschr. angew. Chem. 41. 724.)

BLOCH.

A. Gansser, *Häuteschäden und deren Bekämpfung*. (Neue Beiträge.) Vf. behandelt die einzelnen Häuteschäden: Dasselschäden, Metzgerschnitte, Mastfalten, Striegelschäden, Urinschäden u. Mistschäden, erläutert die Möglichkeiten zu ihrer Bekämpfung u. gibt statist. Material über die Größe des Verlustes durch Häuteschäden in der Schweiz. (Gerber 54. 97—99. 108—09.)

STATHER.

Wilhelm Schindler und **Karl Klanfer**, *Chrom-Fettsäure-Verbindungen und ihr Vorkommen im Leder*. Die Frage, ob sich bei der Fettung des Chromleders „Chromseifen“ bilden oder nicht, ist umstritten. Die Vff. liefern einen Beitrag zur Klärung dieser Frage durch Herst. von Chrom-Fettsäureverb. u. Unters. ihrer Eigg., durch Unters. der CCl₄-Extrakte von *Chromleder* auf ihren Cr-Geh. u. durch Isolierung von Chrom-Fettsäureverb. aus dem CCl₄-Extrakt.

Insgesamt konnten 4 Grundtypen von *Chrom-Fettsäureverb.* festgestellt werden: 1. durch Einw. von Seifenlsg. auf Chromalaun: a) in Trichloräthylen mit violetter Farbe 1.; b) in Trichloräthylen mit grüner Farbe 1.; c) in Trichloräthylen unl.; 2. durch Einw. von Chromhydroxyd auf Ölsäure. — Verb. des Typus 1a werden erhalten durch Kochen gemessener Mengen Chromalaunlsg. bekannter Konz. mit Lsgg. von Na-Salzen verschiedener Fettsäuren. Der beim Kochen entstehende Nd wird abfiltriert,

mit h. W. u. A. gewaschen, mit Trichloräthylen ausgezogen u. die Chromfettsäureverb. aus dem Trichloräthylen mit 90%/ig. A. ausgefällt. Reinigung durch wiederholtes Umfällen. Die getrockneten Verb. sind in Trichloräthylen etc. schwerl.; beim Kochen mit konz. HCl tritt keine Spaltung ein; kochende Lauge spaltet in der Hitze rasch. Cr-Geh., der unter verschiedensten Versuchsbedingungen hergestellten Substanzen im Mittel ca. 7,20%. Die Vff. vermuten, daß es sich nicht um Salze der Fettsäure im gewöhnlichen Sinne, sondern um Komplexverb. handelt. Doppelbindungen scheinen bei der Bindung des Cr keine Rolle zu spielen, da Tranfettsäure u. Stearinsäure Verb. mit dem gleichen Cr-Geh. ergeben. — Chrom-Fettsäureverb. vom Typus 1 b entstehen bei der Einw. von Seifenlsgg. auf Chromalaunlsgg. in der Kälte. Sie sind äußerst labil u. gehen bei längerem Stehen oder Behandeln mit A. in Verb. vom Typus 1 a über. — Chrom-Fettsäureverb. vom Typus 1 c entstehen bei der Herst. der Verb. vom Typus 1 a als in Trichloräthylen unl. Rückstand. Durch Erhöhung der Basizität der angewandten Chromalaunlsg. wird die Menge in der Trichloräthylen unl. Verb. erhöht. — Verb. vom Typus 2 werden erhalten beim Verrühren u. Erwärmen von in der Kälte frisch gefälltem Chromhydroxyd mit Ölsäure. Die getrockneten, dunkelgrünen harten Massen mit einem Cr-Geh. von ca. 16% sind in allen Fettlösungsmm. unl. Kochende HCl spaltet sie langsam.

Bei der Prüfung der Asche der CCl₄-Auszüge von verschiedenen Chromkalbledern konnten Vff. stets Cr nachweisen. Der Cr-Geh. der CCl₄-Extrakte schwankt zwischen 0,4 u. 1,70%. Die extrahierbaren Chromfettsäureverb. scheinen in der Narbensschicht des Leders angereichert vorzuliegen. Der Cr-Geh. des CCl₄-Extraktes von ungefettetem Leder ist nur sehr gering; die Chrom-Fettsäureverb. müssen also in ihrer Hauptmenge während oder nach dem Fetten des Chromleders entstehen. — Eine vollkommene Isolierung von Chromfettsäureverb. aus dem CCl₄-Auszug von Chromledern gelang nicht. Die gefundenen Cr-Werte waren mit einer Ausnahme niedriger als den Chrom-Fettsäureverb. des Typus 1 a entspricht. (Collegium 1928. 286—91. Rannersdorf, Lab. der Wiener Lederindustrie A. G.)

STATHER.

Stan. Ljubowski, *Über die Einbettungsmittel in der Lederfabrikation*. Es werden zunächst die von einem guten Zurichtungsfett zu fordernden Eigg. besprochen u. sodann die in der Praxis in Frage kommenden Präparate unter Angabe der entsprechenden Rezepte erwähnt. Den Beschluß der Arbeit macht die Darlegung der Verwendungsweise der verschiedenen Einbettungsmittel für die Zwecke des sog. Abtragens, für das „Einbrennen“, für das Faß- oder Walfetten u. das „Hand- oder Tafelfetten“. (Seifensieder-Ztg. 55. Chem.-techn. Fabrikant 69—70. 71—72.)

SCHWARZKOPF.

H. Prien, *Beobachtungen in der Praxis über Fettungsmethoden*. Vortr. bespricht die Fettung von Chromleder mit Fettlickern unter besonderer Berücksichtigung der Frage der Säure- u. Kalkbeständigkeit dieser Licker u. des Einflusses ihrer Zusammensetzung bei der nachträglichen Verwendung von Deckfarben. (Collegium 1928. 295—98. Darmstadt, Vagda-Tagung.)

STATHER.

Hch. Arnoldi, *Über Fettlickern und Fettemulsionen*. Vortr. gibt unter Berücksichtigung seiner Betriebserfahrungen einen allgemeinen Überblick über Lederfettung mit Lickern u. Emulsionen. (Collegium 1928. 292—95. Darmstadt, Vagda-Tagung.)

STATHER.

Chemtan, *Chromgerbung*. Es werden einige Gerbrezpte für verschiedene Lederarten beschrieben. (Hide and Leather 75. Nr. 19. 21—23.)

STATHER.

J. Gordon Parker und **J. A. Gilman**, *Der Einfluß der Temperatur auf den Gerbstoffgehalt von Pyrogallolgerbstoffen*. (Collegium 1928. 303—12. — C. 1928. I. 2338.)

STATHER.

V. Casaburi, *Ein Hilfsmittel zum Färben: die Beize RS*. Vff. behandelt zunächst die in der Lederfärberei üblichen Arbeitsmethoden: 1. vegetabil. Grund u. bas. Färbung; 2. saurer Grund u. bas. Übersetzung; 3. substantiver Grund u. bas. Übersetzung u. 4. Färbung mit Beizenfarbstoffen, u. erläutert ausführlich ihre Vor- u. Nachteile. Weiter bespricht er die Möglichkeiten einer Verwendung synthet. Gerbstoffe an Stelle der vegetabil. Gerbstoffe als Beizmittel beim Färben von Leder u. beschreibt ausführlich die Anwendungsmöglichkeiten der Beize RS, einer dunkelroten, nahezu neutralen Fl. von ca. 22° Bé., beim Färben von Chromleder, vegetabil. gegerbtem Leder., Semichromleder, Glacéleder, Schwedischleder, Nappaleder u. Waschleder. (Cuir techn. 21. 297—304. Neapel.)

STATHER.