

Chemisches Zentralblatt.

1927 Band I.

Nr. 11.

16. März.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

L. J. S., William James Lewis. Nekrolog für den am 16. Januar 1847 geb. u. am 16. April 1926 verstorbenen Mineralogen u. Krystallographen WILLIAM JAMES LEWIS. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 3245—46.) TAUBE.

Joji Sakurai, Shigetake Sugiura. Biographie des am 3. März 1855 geb. u. am 13. Februar 1924 verstorbenen Chemikers u. Erziehers des regierenden Kaisers von Japan SHIGETAKE SUGIURA. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 3246—48.) TAUBE.

Hans Thirring, Demonstration von Selenzellen. Es werden die geeigneten Abmessungen der lichtempfindlichen Fläche u. die Widerstände für *Se*-Zellen vom Kondensatortyp angegeben. Ein einfacher Vorlesungsversuch besteht z. B. darin, daß das Licht einer kleinen 6 V-Lampe auf eine *Se*-Zelle mit einer empfindlichen Fläche von 1 qmm gesammelt, das Licht mit akust. Frequenz unterbrochen wird u. die Stromschwankungen in der Zelle nach Verstärkung durch einen Lautsprecher hörbar gemacht werden. (Proc. Physical Soc. London 39. 97. 1926. Wien, Univ.) KRÜGER.

Raoul Pictet, Kriterium der Realitäten. Theorien naturphilosoph. Art über Begriffsbldg. in der Wissenschaft. Definition des Energie-, Wärme-, Ätherbegriffs usw. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [5] 8. 293—329. 1926.) FRANKENBURGER.

E. Warburg und W. Rump, Über die Bildung von Ammoniak aus den Elementen durch stille Entladungen in Siemensschen Röhren. Vf. haben die Bldg. von NH_3 aus den Elementen durch stille *elektr. Entladung* derart untersucht, daß das N_2 - H_2 -Gemisch mit so großer Geschwindigkeit durch ein SIEMENSSCHES Rohr geleitet wurde, daß die Konz. des NH_3 sehr klein blieb u. infolge davon die Zers. des gebildeten NH_3 zu vernachlässigen war. Die NH_3 -Bldg. wird mit der O_3 -Bldg. bzw. der O_2 -Spaltung verglichen. Beide Rkk. wurden bei einer Frequenz von 250 Hertz untersucht u. die Bedingungen so gewählt, daß die hohen Oberschwingungen, welche in einem SIEMENSSCHEN Rohr die Grundschwingung stets begleiten, ohne Einfluß auf die Rkk. waren. Beim Vergleich beider Rkk. treten folgende Unterschiede deutlich zutage: 1. Die NH_3 -Bldg. erfolgt hauptsächlich an der Oberfläche, die O_3 -Bldg. im Innern des Entladungsraumes; 2. die Ausbeute pro Coulomb für die NH_3 -Bldg. ist ausnahmsweise klein; 3. Druckverminderung setzt die NH_3 -Ausbeute weit weniger herab als die Bldg. von O_3 . 2. u. 3. erscheinen als Folgen von 1., indem die Zahl der Ionenstöße auf die Oberfläche sehr klein ist gegen die Zahl der Ionenstöße im Innern u. bei gleicher Ionenbeschaffenheit vom Druck nicht abhängt. — 1. ist wahrscheinlich eine Folge der hohen Dissoziationswärme des N_2 u. der katalyt. Wrkg. der Glasoberfläche. Die Bldg. von NH_3 bei gewöhnlicher Temp. ist nämlich im Gegensatz zur Bldg. von O_3 ein Vorgang, der von selbst stattfinden kann u. also durch die Ionenstöße auf die Oberfläche katalysiert wird. Die katalyt. Oberflächenwrkg. zeigt hier ein ähnlich wechselndes Verh. wie bei chem. Rkk., die ohne elektr. Strom erfolgen, u. rührt deshalb wahrscheinlich von kleinen Substanzmengen her, die in wechselndem Betrage anwesend sind. Die Unters. der Bldg. von HJ aus den Elementen im Siemensrohr ergab, daß dieser Vorgang wie die O_3 -Bldg. durch Ionenstöße im Innern katalysiert wird. (Ztschr. f. Physik 40. 557—73. 1926.) JOSEPHY.

E. Briner, Bemerkungen über die Rolle der Feuchtigkeit bei der Oxydation von NO zu NO_2 . (Vgl. S. 834.) Auf Grund seiner Verss. kommt Vf. zu dem Ergebnis,

daß bei der *Oxydation von NO zu NO₂* die Feuchtigkeit keine ausschlaggebende Rolle spielt. (Journ. de Chim. physique **23**. 848—50. 1926. Genf, Univ.) EISNER.

M. Bodenstein, O. Hahn, O. Höningsschmid und R. J. Meyer, VII. Bericht der Deutschen Atomgewichts-Kommission. In der Zeit vom Dezember 1925 bis Ende November 1926 veröffentlichte Abhandlungen. (VI. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**. A. I; C. 1926. I. 1755.) Sämtliche in der Berichtsperiode erschienenen Arbeiten über At.-Geww. werden krit. besprochen u. das gesamte Zahlenmaterial wird wiedergegeben. Die veröffentlichten Unters. geben keine Veranlassung zu einer Änderung in der für 1926 herausgegebenen Tabelle. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **60**. 1—20. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **160**. 1—4.) JOSEPHY.

E. Moles, Das Litergewicht und das Atomgewicht des Argons. Krit. Betrachtungen über die *D.*-Bestst. des *Ar*. Als Mittelwert aller mit Rohargon ausgeführten Messungen wird 1,7808 für das Litergewicht erhalten. Aus den mit reinem *Ar* ausgeführten Messungen ergibt sich als Mittelwert 1,7832. Aus diesem Wert ergibt sich das *At.-Gew.* des *Ar* nicht zu 39,88, wie in der Tabelle der Deutschen Atomgewichtskommission angegeben ist, sondern zu **39,94**. Der Wert 39,88 entspricht dem Litergewicht des Roh-*Ar*. Damit auch die 2. Dezimalstelle des *At.-Gew.* des *Ar* als sicher gelten darf, wäre eine Revision des Litergewichts wünschenswert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **60**. 134—38. Madrid.) JOSEPHY.

G. Borelius und Sven Lindblom, Durchgang von Wasserstoff durch Metalle. Vff. beschreiben eine Versuchsanordnung, mittels derer der Durchgang von *H₂* durch die Wände von Röhren aus *Fe*, *Ni*, Monelmetall (*Ni*, *Cu*) u. einer *Pt-Pd-Legierung* bei verschiedenen Drucken messend verfolgt wird. Es werden verschiedene Drucke unterhalb 1 at u. Temp. bis zu 700° angewendet; bei *Fe* wird der Durchgang unter Benützung höherer Drucke bis zur Zimmertemp. hinab verfolgt, sowie auch der Durchgang elektrolyt. ausgeschiedenen *H₂* bei verschiedenen Stromdichten u. Temp. zwischen Zimmertemp. u. 100° C gemessen. Die Abhängigkeit der Durchgangsgeschwindigkeit von den Rohrdimensionen erwies, daß es sich um eine echte *Diffusion*, nicht um Durchströmen des *H₂* durch enge Löcher, handelt u. daß in den Metallen sich an den Rohrwänden die zu den dort herrschenden Gasdrucken gehörenden Gleichgewichtskonz. aufrecht erhalten. Bei konstantem Druck läßt sich analog dem Befund von RICHARDSON, NICOLL u. PARNELL für *Pt* die Temp.-Abhängigkeit der Diffusionsgeschwindigkeit durch einen Faktor $e^{-b/T}$ charakterisieren. Die Temp.-Abhängigkeit des Durchgangs durch *Fe* bei Elektrolyse unter konstanter Stromdichte erwies sich als dieselbe wie bei der *H₂*-Aufnahme unter konstantem Druck bei hohen Temp.; auch die Werte von *C* sind in beiden Fällen innerhalb der Versuchsfehler ident. Für die Abhängigkeit vom Gasdruck *p* bei konstanter Temp. war nach früheren Messungen von WINKELMANN, RICHARDSON, SIEVERTS u. a. angenäherte Proportionalität mit \sqrt{p} zu erwarten. Die Messungen ergaben Proportionalität mit $(\sqrt{p} - \sqrt{p_t})$ für $p > p_t$, wo p_t ein Schwellenwert des Druckes ist, der für *Fe* bei verschiedenen Temp. bestimmt wurde u. dort mit abnehmender Temp. stark zunimmt. Während BODENSTEIN für die Abhängigkeit der Diffusionsgeschwindigkeit von der Stromdichte *J* angenäherte Proportionalität mit \sqrt{J} findet, konstatieren Vff. für den Bereich zwischen 0,005 u. 0,05 Amp/qcm Proportionalität mit $\sqrt{J} - \sqrt{J_t}$ für $J > J_t$, wo J_t ein Schwellenwert der Stromdichte ist.

Somit herrscht vollständige Analogie zwischen den Gesetzen des Wasserstoffdurchgangs bei elektrolyt. Aufnahme u. bei Aufnahme aus dem Gase. Man kann jeder Stromdichte einen bestimmten Druck zuschreiben. Die Druckäquivalente der Stromdichte wurde für *Fe* u. 2%ig. NaOH-Lsg. zu 1700 at für 1 Amp/qcm geschätzt. Aus den Resultaten wird gefolgert, daß die Metalle bei nicht sehr hohen Temp. aus dem Gase überwiegend *H₂*-Moll. aufnehmen, die an der Oberfläche oder im Metall dis-

soziieren; daß bei der Elektrolyse die Aufnahme bei der ersten Bldg. des H_2 geschieht u. daß in beiden Fällen der H_2 -Abgabe aus dem Metall eine Molekülbldg. vorangeht. (Ann. der Physik [4] 82. 201—26. Stockholm, Physikal. Inst. der Techn. Hochschule.)

FRANKENBURGER.

G. Szivessy, *Erwiderung auf die letzte Bemerkung des Herrn V. Kast zu meiner Arbeit „Zur Bornschen Dipoltheorie der anisotropen Flüssigkeiten“*. (Vgl. KAST, S. 228.) Polemik. (Ztschr. f. Physik 40. 477—78. 1926. Münster i. Westf., Univ.) JOS.

A. Predwoditelew, *Zur Frage der Abhängigkeit der Dichte von der Temperatur*. Vf. zeigt, daß die Bemerkungen von BATSCHINSKY u. SCHAPOSCHNIKOW (vgl. S. 226) über die Arbeit des Vf. (vgl. Ztschr. f. Physik 36. 577: C. 1926. II. 157) unbegründet sind. (Ztschr. f. Physik 40. 474—76. 1926. Moskau, Inst. f. Physik u. Biophysik.)

JOSEPHY.

Gösta Åkerlöf, *Die Löslichkeit starker, einfacher Elektrolyte in Wasser*. Vf. stellt eine neue Theorie für die Löslichkeit starker Elektrolyte auf. Nach dieser Theorie hängt die Löslichkeit eines starken Elektrolyten in W. von der Fähigkeit der Ionen des Elektrolyten, die DE. des Lösungsm. zu ändern, ab. Jedes Ion beeinflusst die Löslichkeit ganz individuell. Die Löslichkeit ist demnach eine Funktion der algebraischen Summe aller individuellen Änderungen der DE. des Lösungsm. Wenn also der Gesamteinfluß der Ionen eines Elektrolyten auf die DE. des Lösungsm. Null ist, dann ist auch die Löslichkeit des Elektrolyten Null. Wenn der Einfluß des Elektrolyten wächst — ob die DE. des Lösungsm. zu- oder abnimmt, ist gleichgültig —, dann wächst auch die Löslichkeit. Für eine Reihe starker Elektrolyte sind diese Änderungen der DE. wss. Lsgg. berechnet u. mit den beobachteten Löslichkeiten verglichen. Im allgemeinen wurde Theorie u. Beobachtung miteinander in Einklang befunden, aber eine genaue Form der Beziehung zwischen der Änderung der DE. u. der Löslichkeit kann noch nicht angegeben werden. (Journ. Physical Chem. 30. 1585—96. 1926. Philadelphia [Pa.])

JOSEPHY.

Gaston Viseur, *Das Studium der Erstarrung von Lösungen als Untersuchungsmethode für Probleme der reinen Chemie*. II. *Die Synkristallisation von Verbindungen der Maleinsäure, Fumarsäure und Bernsteinsäure*. (I. vgl. LOMBAERS, Bull. Soc. Chim. Belgique 33. 233; C. 1924. II. 2388.) Die Befunde von BRUNI (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 13. 626; C. 1904. II. 412) wonach trans-Äthylenverb. mit der entsprechenden gesätt. Verb. Mischkristalle bilden, die cis-Äthylenderivv. dagegen nicht, werden nachgeprüft u. an neuen Beispielen untersucht durch Aufnahmen von Erstarrungskurven, Schmelzkurven u. Löslichkeitskurven von binären Systemen. Vf. verschiebt die ausführliche Diskussion des Versuchsmaterials bis zur Veröffentlichung weiterer Verss. — Die Mischungen *Fumarsäure-Maleinsäure* u. *Fumaramid-Maleinamid* verhalten sich wie Paare von dynam. Isomeren. — *Maleinsäureäthylester* u. *Fumarsäureäthylester* liefern eine zwischen den FF. der Komponenten schm. Verb. äquimolarer Mengen (F. —9,6°) u. eine ununterbrochene Reihe von Mischkristallen. Ausgangsmaterialien: *Bernsteinsäure*, F. 182,7°. — *Maleinsäure*, F. 130—130,3°. — *Fumarsäure*, F. 273—273,3°. — *Bernsteinsäurediamid*, F. 233,5—234,1°. — *Maleinsäurediamid*, F. 241,7—241,9°. — *Fumarsäurediamid*, F. 265,6—265,9°. — *Bernsteinsäuredimethylester*, Kp.₇₆₀ 195,9—196°, Erstarrungspunkt 18,2°; D.₁₅⁴ 1,12 525, D.₁₈⁴ 1,12 186, D.₂₀⁴ 1,11 961, D.₂₅⁴ 1,11 398. — *Maleinsäuredimethylester*, Kp.₇₆₀ 204,3—204,4°, Erstarrungspunkt 7,6°, D.₁₅⁴ 1,14 513. — *Fumarsäuredimethylester*, Kp.₇₆₀ 193,2—193,3°, F. 101,7°. — *Bernsteinsäurediäthylester*, Kp.₇₆₀ 217,7—217,8°, Erstarrungspunkt —22°, D.₁₅⁴ 1,04 562. — *Maleinsäurediäthylester*, Kp.₇₆₀ 222,6 bis 222,7°, Erstarrungspunkt —17°, D.₁₅⁴ 1,07 279. — *Fumarsäurediäthylester*, Kp.₇₆₀ 218,3—218,4°, Erstarrungspunkt +0,2°, D.₁₅⁴ 1,05 721. — Erstarrungskurven. (Tabellen u. Kurventafeln sind im Original einzusehen). 1. *Maleinsäuredimethylester-Fumarsäuredimethylester* bilden Mischkristalle; Liquiduskurve u. Soliduskurve liegen

sehr nahe beisammen. — 2. *Maleinsäuredimethylester* gibt mit 50—100% *Bernsteinsäuredimethylester*, Mischkrystalle, krystallisiert in Ggw. von wenig *Bernsteinester* rein aus. — 3. *Bernsteinsäuredimethylester* u. *Fumarsäuredimethylester* verhalten sich wie 1. *Maleinäthylester-Fumaräthylester* vgl. oben. — *Bernsteinäthylester-Maleinäthylester*, Mischkrystalle, bei 60% *Succinat* Minimum, Erstarrungspunkt 33°, ähnlich *Bernsteinäthylester-Fumaräthylester* bei 80% *Succinat*, Erstarrungspunkt 25°. — Schmelzpunktskurven nach der Capillarenmethode. Die untersuchten Gemische werden in zugeschm. Schmelzröhrchen in vorgeheizte H_2SO_4 -Bäder gebracht. — *Maleinamid-Fumaramid* bilden Mischkrystalle, von 0 bis 25% *Maleinamid* prakt. F. 266° des *Fumaramids*, was Vf. auf teilweise Umlagerung in *Maleinamid* infolge hoher Temp. zurückführt. — *Bernsteinamid-Maleinamid*, kontinuierliche Mischkrystallreihe, ebenso *Bernsteinamid-Fumaramid*. — *Maleinsäure-Fumarsäure* zeigt von 0 bis 50% *Maleinsäure* den F. 273° der *Fumarsäure*, auch hier teilweise Umlagerung in *Maleinsäure*, so daß der F. der *Fumarsäure* einem Gleichgewicht entsprechen würde. — *Bernsteinsäure-Maleinsäure*, Eutektikum F. 120° bei 80% *Maleinsäure*. — *Bernsteinsäure-Fumarsäure*, das Schmelzen beginnt stets sehr nahe beim F. der *Bernsteinsäure*. — Löslichkeitskurven. 100 ccm *Aceton* lösen bei 20° 3,86 g *Bernsteinsäure* oder 25,01 g *Maleinsäure* oder 1,29 g *Fumarsäure*. — Durch Titration der Lsgg. oder therm. Analyse des Eindampfdruckstandes wird festgestellt, daß *Bernsteinsäure-Maleinsäure* in Lsg. keine Mischkrystalle gibt; *Bernsteinsäure-Fumarsäure* gibt Mischkrystalle u. ein Eutektoid, das leichter l. ist als jede der Komponenten; *Maleinsäure-Fumarsäuren* sind nur lückenhaft untersucht. (Bull. Soc. Chim. Belgique 35. 426—50. 1926. Brüssel, Univ.)

OSTERTAG.

J. W. Greig, *Nichtmischbarkeit in Silicatschmelzen*. Unterss. der Schmelzkurve von *Cristobalit* in den Systemen $MgO-SiO_2$ u. $CaO-SiO_2$ hatten gezeigt, daß Gemische dieser Oxyde nach dem Schmelzen zwei nicht mischbare Fl. bildeten. Um diese bis jetzt nicht bekannten Ergebnisse nachzuprüfen, untersucht Vf. die binären Systeme von SiO_2 mit CaO , SrO u. BaO ; ferner ternäre Systeme, die sich aus den verschiedenen Komponenten der binären zusammensetzen u. solche, die durch Zusatz von Al_2O_3 oder Alkalien zu den binären Gemischen entstehen. Als erstes bestimmt Vf. neu den Schmelzpunkt des *Cristobalits* unter Anwendung jeglicher Vorsichtsmaßregeln u. findet ihn zu $1713^\circ \pm 5^\circ$. Der früher mehrfach zu niedrig gefundene Schmelzpunkt ist Verunreinigungen zuzuschreiben, da, wie Vf. experimentell nachweist, eine Verunreinigung von 1% den Schmelzpunkt schon um 3° erniedrigt.

In den Systemen $MgO-SiO_2$, $CaO-SiO_2$ u. $SrO-SiO_2$ setzt die Entmischung auf der SiO_2 -reichen Seite wenige Grade unter dem F. des *Cristobalits* ein. Diese, sowie alle übrigen Gleichgewichtsunterss. wurden nach der stat. Methode ausgeführt. — Interessant ist, daß dieser Temperaturpunkt in diesen verschiedenen Systemen so gleichartig auftritt. Die Entmischung macht sich dadurch bemerkbar, daß innerhalb der glasigen Grundmasse tropfenförmige Einschlüsse eines zweiten Glases deutlich erkennbar sind. In den Einschlüssen waren öfters kleine *Cristobalit*krystalle erkennbar. Die beiden Glasarten waren durch verschiedenen Brechungsindex deutlich voneinander zu unterscheiden. In dem System $CaO-SiO_2$ speziell konnte Vf. noch nachweisen, daß die Zus. der SiO_2 -reicheren Schmelze im Entmischungsgebiet bei 1850° SiO_2 -reicher war als bei der Entmischungstemp. (1798°). Auf Grund dieser Tatsache nimmt Vf. an, daß sich die Mischungslücke in diesem System bei hohen Temp. schließt. Das gleiche wird auf die anderen Systeme übertragen. Im System $BaO-SiO_2$ konnte keine Entmischung nachgewiesen werden, auch nicht oberhalb der Löslichkeitskurve. Der flache Verlauf der Kurve läßt aber auf eine Entmischungsneigung, evtl. metastabiler Art, schließen, doch ließ sie sich infolge der großen Krystallisationsfähigkeit des *Cristobalits* in diesen Schmelzen nicht verwirklichen. In den Systemen SiO_2 mit Al_2O_3 , $Na_2O \cdot SiO_2$ u. $K_2O \cdot SiO_2$ tritt ebenfalls keine Entmischung ein; der steile Abfall

der Löslichkeitskurve von SiO_2 in diesen Schmelzen steht in deutlichem Gegensatz zu den entsprechenden Kurven in den vorher behandelten Systemen.

In dem ternären System $\text{SiO}_2\text{-MgO-CaO}$ liegt je eine Mischungslücke in beiden, SiO_2 enthaltenden Systemen, während die beiden Metalloxyde vollkommen mischbar sind. Im Dreistoffsystem findet man daher, daß die beiden binären Mischungslücken sich zu einem Entmischungsgebiet vereinigen, das sich von der $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ -Seite zu der $\text{SiO}_2\text{-CaO}$ -Seite hinüberzieht. In den Systemen $\text{SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-MgO-Na}_2\text{O}$ u. $\text{SiO}_2\text{-MgO-K}_2\text{O}$ schließlich werden die Mischungslücken im binären System SiO_2 mit MgO bzw. CaO jeweils durch Zusatz der dritten Komponente geschlossen, wie zu erwarten war.— Zahlreiche Diagramme, Tabellen u. Dünnschliffaufnahmen sind der Arbeit beigefügt. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [5] 13. 1—44.)

GOTTFRIED.

St. v. Bogdandy, J. Boehm und M. Polanyi, *Über eine Methode zur Herstellung „molekularer Gemenge“*. Im Anschluß an die Mitteilung von SEMENOW u. SCHALNIKOW (Ztschr. f. Physik 38. 738; C. 1926. II. 2261) berichten Vff. über eine Methode zur Erzielung fester Gemenge zweier Körper in äußerster Feinheit. Auf die Oberfläche einer schnell laufenden Trommel werden an 2 gegenüber liegenden Stellen die Substanzen A u. B niedergeschlagen. Die Trommel wird von innen gekühlt u. läuft im Vakuum. Bei jeder Umdrehung schlägt sich je eine Schicht von A u. B auf die Trommel nieder. Die Trommel machte 8000 Umdrehungen pro Min., so daß in 20 Min. $1,6 \cdot 10^5$ Schichtenpaare erzeugt wurden. Auf diese Weise wurden die folgenden Metalle: Na, Hg, Cd, Zn, Pb, Bi, Mg, Ag mit Naphthalin vermengt u. die Röntgeninterferenzen der so erzeugten Präparate untersucht. Die Präparate mit 10% Cd, 2% Bi, 1,3% Ag gaben keine oder nur sehr schwache Interferenzen der Metalle. In den Gemengen, die weniger als 20% Metall enthalten, müssen freie Metallatome im Naphthalin gewesen sein. Diese Gemenge waren also von atomarem bzw. mol. Dispersionsgrad. Aus dem Ag-Gemenge wurde das Naphthalin herausgelöst, nach dem Trocknen wurde ein schwarzer Rückstand erhalten, der bei röntgenograph. Unters. keine Interferenzen zeigte. Beim Erhitzen auf Rotglut wurde das Präparat metall. glänzend u. zeigte ein scharfes Pulverdiagramm. Weitere Anzeichen für die amorphe Beschaffenheit der Metalle in den Gemengen können in den Farben der Gemenge erblickt werden u. ferner darin, daß ein Präparat mit 1,5% Ag beim Abdampfen des Naphthalins im Vakuum auf dem Wasserbad spontan rotglühend wurde. Solche Selbsterhitzung, die auf Rekrystallisation zurückgeführt wird, wurde auch beim Aufwerfen des mit Bzl. vom Naphthalin befreiten 1,3%ig. Ag-Präparates auf eine einige hundert Grad h. Platte beobachtet. Das Naphthalin schied sich stets in Krystallen aus, deren Spaltfläche parallel zur Trommeloberfläche war. Das Metall war im Innern dieser Krystalle eingeschlossen. (Ztschr. f. Physik 40. 211—13. 1926. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. physik. Ch. u. Elektrochemie.)

JOSEPHY.

Leonid Andrussov, *Über die katalytische Ammoniakoxydation*. III. (II. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 458; C. 1926. I. 2677.) Die frühere systemat. Unters. der NH_3 -Verbrennung wurde am Platin auf das Gebiet der hohen Temp. (bis über 1300°), kurzen Verweilzeiten am Kontakt (bis zu 1 Millionstel Sek.) u. großen Geschwindigkeiten der Gasströmung (bis zu 570 cm/Sek., bezogen auf 0° u. 760 mm) ausgedehnt. Durch spezielle Verss. wurde die bei kleinen Gasströmungsgeschwindigkeiten wichtige Rolle der *Gegendiffusion* die zur Stickstoffbildung im Gasraume vor dem Katalysator führt, festgestellt. Die Stickoxydbildung ist ausgesprochen katalyt. Natur, u. es ist besonders bei hoher Geschwindigkeit der Gasströmung auf die geeignete Raumverteilung des Katalysators zu achten. Auch bei Temp. über 1200 bis 1300° kann eine hohe NO -Ausbeute (über 90%) erzielt werden, es muß hier durch passende Erhöhung der Gasströmungsgeschwindigkeit u. genügend starkes Temperaturgefälle die im freien Gasraume vor dem Kontakt, wie auch die durch den therm. Zerfall

bedingte N_2 -Bildung weitgehend unterdrückt werden. — Bei Temp. unter 400–500° führt die Verbrennung auch bei großem O_2 -Überschuß hauptsächlich zu N_2 (bis zu 80–90%). In der Abhängigkeit von der O_2 -Konzentration besteht eine weitgehende Analogie zwischen der NH_3 - u. *HCN-Verbrennung*; ausschlaggebend ist das Verhältnis der Anfangskonz. O_2 zu NH_3 : unter $O_2/NH_3 = 0,75$ bildet sich bei allen bis jetzt erforschten Bedingungen fast ausschließlich N_2 , nur oberhalb 1,25 kann die NO -Bildung nahezu quantitativ verlaufen. Zwischen diesen Verhältnissen kann eine annähernd stöchiometr. Verteilung der Ausbeute an NO u. N_2 stattfinden.

Es wird eine Theorie entwickelt, in welcher der Weg von NH_3 zu NO , oder bei dem Reduktionsvorgang von NO zu NH_3 , als Rkk. von „gebundenem“ Stickstoff aufgefaßt wird. Der komplizierte Verlauf der Ammoniakoxydation kann durch folgende Haupttrk., unter Berücksichtigung ihrer Geschwindigkeit, erklärt werden. Es bildet sich schnell *Nitroxyl* (HNO) nach I.: $NH_3 + O_2 = HNO + H_2O$ u. danach mit kleinerer Geschwindigkeit NO nach II.: $HNO \xrightarrow{+O_2} \dots \rightarrow NO + H_2O$. Die Rk. II. kann auf verschiedenem Wege gedacht werden (bei Reduktionsvorgang verläuft sie umgekehrt $2NO + H_2 \rightarrow 2HNO$); so kann z. B. NO durch dehydrierende Wirkung des Katalysators entstehen, dessen Oberfläche stets durch O_2 von H_2 befreit wird. Bei O_2 -Mangel ($O_2/NH_3 < 1,25$) oder bei schwacher Wirksamkeit des Katalysators (bei niedrigen Temp.) bleibt die Rk. II. mehr oder weniger aus u. es tritt eine N_2 -Bildung durch den Zerfall des Nitroxyls, wie nach Rk. III:

$HNO + NH_3 = N_2H_2 + H_2O$ u. weiter $N_2H_2 \xrightarrow{+O_2} N_2 + H_2O$ oder $N_2H_2 \rightarrow N_2 + H_2$ hervor. Von Wichtigkeit ist die räumliche Konzentrationsverteilung vor u. am Kontakte, es sind hier zweckmäßig mehrere Zonen zu unterscheiden. Die Rkk. in freiem Gasraum u. die des therm. Zerfalls (von NH_3 , HNO , NO) werden eingehend besprochen. Sie führen zu N_2 -Bildung, verlaufen wesentlich langsamer als die Oxydationsrkk. am Katalysator, können jedoch bei kleinen Geschwindigkeiten der Gasströmung (durch Gegendiffusion), längeren Verweilzeiten u. hohen Temp. große Verluste an gebundenem Stickstoff verursachen. — Die Ergebnisse der Verbrennungsverss. an anderen metall. u. oxyd. Kontaktsubstanzen lassen sich auch mit Hilfe der aufgestellten Theorie erklären. (Ztschr. f. angew. Ch. 40. 166–74.) ANDRUSSOW.

Leonid Andrussow, *Über die katalytische Stickoxydreduktion und Ammoniak-Oxydation*. IV. (III. vgl. vorst. Ref.) Es wurde die Einw. von H_2 auf NO am Platin unter den Bedingungen der NH_3 -Verbrennungsverss. studiert. Von etwa 650° an treten beträchtliche Verluste an gebundenem Stickstoff auf, welche zum großen Teil auf den therm. Zerfall des gebildeten NH_3 zurückzuführen sind; die Ergebnisse der in Mitt. I. gebrachten Unters. der NH_3 -Dissoziation wurden in Vergleich gezogen u. erweitert. Bei der NH_3 -Oxydation bleiben am Platin schon nach 1 Millionstel Sek. vom gesamten NH_3 nur noch Spuren zurück; die NO -Reduktion vollzieht sich tausendfach langsamer. Trotzdem verläuft sie am Katalysator überwiegend schneller als im freien Gasraum; z. B. wird bei 826° die Hälfte NO in $1/1000$ Sek. am Platin u. erst in einigen Minuten in freiem Gasraum reduziert. *Palladium* erwies sich viel wirksamer als *Platin*. — Für den Rk.-Mechanismus wird angenommen, daß am Katalysator sich zunächst nach II.: $2NO + H_2 = 2HNO$ oder, falls man an der Katalysatoroberfläche H -Atome annimmt, nach II.: $NO + H = HNO$ Nitroxyl bildet, welches weiter über *Hydroxylamin* zu NH_3 reduziert wird. Das gebildete NH_3 kann auf HNO einwirken u. nach Rk. III. (siehe vorst. Ref.) *Diimid* liefern. Die leichte Reduzierbarkeit von Derivv. des Diimids (der Azoverbb.) wie auch die leichte u. quantitative Hydrierung des N_2H_4 zu NH_3 berechtigt zu der Auffassung, daß das entstandene Diimid schnell mit dem H_2 -Überschuß NH_3 bilden kann, ohne Verluste an gebundenem Stickstoff zu verursachen. Bei dem Oxydationsprozeß dagegen verbrennt das N_2H_2 zu N_2 . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 60. 536–40. Berlin, Univ.) ANDRUSSOW.

Max Bodenstein, *Versuch einer Theorie der katalytischen Ammoniakverbrennung*. Vf. diskutiert die Reaktionsfolge u. Verss. von ANDRUSSOW (s. vorst. Ref.) u. nimmt an, daß das aus NH_3 gebildete Nitroxyl hauptsächlich in zwei Richtungen reagiert: 2. $\text{HNO} + \text{O}_2 = \text{HNO}_3$; die Salpetersäure zerfällt mit dem Endergebnis NO , H_2O , O_2 ; oder 3. $\text{HNO} + \text{NH}_3 = \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$. Es wird für den Idealverlauf des Prozesses eine Kurve konstruiert unter Annahme, daß die Bldg. von HNO so langsam erfolgt, daß jede HNO -Molekel, die sich vom Katalysator löst, im freien Gasraum das Verhältnis $\text{NH}_3 : \text{O}_2$ vorfindet, welches sich aus der ursprünglichen Gaszusammensetzung u. dem Grad der Umsetzung ergibt. Diese Kurve u. die von ANDRUSSOW schneiden sich bei $\text{O}_2 : \text{NH}_3 = 1$ u. aus den beiden kann die Anreicherung des Überschußgases annähernd abgeschätzt werden. Die schlechte Ausbeute an NO bei niedrigen Tempp. wie auch am schlechten Katalysator wird auf die Zers. des NH_3 in N_2 u. H_2 zurückgeführt. Das Auftreten des N_2 oberhalb des Temperaturoptimums ist dem Zerfall des NO u. der Anstauung von HNO -Molekeln infolge deren schnelleren Bildung zuzuschreiben, denn das Zusammentreffen von 2 Nitroxylmolekeln führt zu N_2 oder N_2O . Zur Prüfung der aufgestellten Arbeitshypothese müssen Verss. angestellt werden, um die Salpetersäure durch weitestgehende Abschreckung unmittelbar hinter dem Kontakt abzufangen. (Ztschr. f. angew. Ch. 40. 174—77. Berlin, Univ., Phys. Chem. Inst.)

ANDRUSSOW.

Chemie-Büchlein. Ein Jahrb. d. Chemie. Hrsg. von **K. Hugo Bauer**. Jg. 6. 1927/28. Stuttgart: Franckh'sche Verh. 1927. (79 S.) 8°. M. 1,50.

Mary Louise Foster, *Life of Lavoisier*. (bibl. footnotes). Northampton: Mass., Smith College 1926. (72 S.) (Smith College monographs no. I)

Handbuch der Physik, Hrsg. von **Hans Geiger** u. **Karl Scheel**. [In 24 Bdn.] Bd. 15. Berlin: Julius Springer 1927. gr. 8°. 15. Magnetismus. Elektromagnetisches Feld. Bearb. von . . . Red. von **W. Westphal**. (VII, 532 S.) M. 43,50; Lw. M. 45,60.

P. J. Lancelot Smith, *Test papers in physics (Points essential to answers): heat, light and sound, magnetism and electricity*. London: Pitman 1927. (143 S.) 8°. 4 s.

A₁. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

Roscoe G. Dickinson, *Die Symmetrie und der Elementarbereich von Zinn-tetraiodid*. In einer früheren Arbeit (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 958 [1923]; C. 1924. I. 546) gab Vf. bereits Daten über die Struktur von SnJ_4 , welche aber nicht ganz genau sind, da bei den Laueaufnahmen einige Interferenzpunkte auftreten, welche nicht zu dieser Struktur passen. Nun werden Arbeiten von **MARK** u. **WEISSENBERG** (Ztschr. f. Physik 16. 18; C. 1923. III. 613), welche ein Mol. SnJ_4 im Elementarkörper mit $d_{100} = 6,04$ annehmen u. von **OTT** (Ztschr. f. Krystallogr. 63. 224; C. 1926. II. 332), welcher ebenfalls einen Elementarkörper mit 1 Mol. SnJ_4 u. $d_{100} = 6,12 \text{ \AA}$ annimmt, besprochen. Nimmt man den doppelten Elementarkörper ($d_{100} = 12,23 \text{ \AA}$) an, so können auch die bei längerer Belichtung auftretenden Interferenzen erklärt werden, welche den anderen Autoren entgangen sind. Dies steht durchaus im Einklang mit den Messungen über die Struktur des GeJ_4 . Auch eine Struktur mit 8 SnJ_4 im Elementarkörper u. der Symmetrie T_h^6 ist nach den krystallograph. u. röntgenograph. Beobachtungen durchaus möglich. (Ztschr. f. Krystallogr. 64. 400—04. Pasadena.)

ENSZLIN.

William Zachariasen, *Beitrag zur Frage nach dem Ionisationszustand der Atome im Raumgitter des Berylliumoxyds*. In einer früheren Arbeit (Ztschr. f. physik. Ch. 119. 201; C. 1926. II. 698) hat der Vf. die Struktur des Berylliumoxyds unter Voraussetzung von Proportionalität zwischen Streuvermögen u. Elektronenzahl ermittelt. Diese Berechnungsweise führte eindeutig zu der Annahme neutraler Bausteine im Raumgitter. Neuere Arbeiten (vgl. z. B. **VAN ARKEL**, Ztschr. f. Physik 37. 672; C. 1926.

II. 1926) haben jedoch gezeigt, daß diese Voraussetzung unberechtigt ist, u. Vf. hat die Unters. des Ionisationszustandes der Atome im Raumgitter des BeO nochmals vorgenommen u. ist zu folgendem Ergebnis gelangt: bei Berylliumoxyd liefern die beobachteten Schwärzungen keinen Grund zu der Annahme neutraler Atome, sondern sie lassen sich ebensogut durch ein Ionengitter wie durch Atomgitter erklären. Eine Entscheidung zwischen den beiden Alternativen wird erst dann zu treffen sein, wenn die Radien der einzelnen Elektronenschalen genau bekannt sein werden. (Ztschr. f. Physik **40**. 637—41. 1926. Oslo, Univ.)

JOSEPHY.

H. G. K. Westenbrink und **F. A. van Melle**, *Über die Krystallstruktur des Pentaerythrits*. MARK u. WEISSENBERG (Ztschr. f. Physik **17**. 301; C. **1924**. I. 177) sahen die Struktur des Pentaerythrits ebenso wie HUGGINS u. HENDRICKS (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 164; C. **1926**. I. 2321) als ditetragonal pyramidal an, während NITTA (Bull. Chem. Soc. Japan **1**. 62; C. **1926**. II. 332) eine tetragonale Symmetrie erhielt. Vf. erhielten ein Lauediagramm mit tetragonal-pyramidalen Symmetrie. Die einzig mögliche Raumgruppe ist C_4^2 mit 2 Moll. in der Elementarzelle. Das zentrale C-Atom hat die Symmetrie C_4 mit den Koordinaten $(0, 0, u)$ u. $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, u + \frac{1}{2})$ u. die 8 gleichwertigen CH_2OH -Gruppen haben die Koordinaten (\bar{x}, y, z) , (\bar{y}, x, z) , (\bar{x}, \bar{y}, z) , (y, \bar{x}, z) , $(x + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2} - y, x + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, z + \frac{1}{2})$ u. $(y + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - x, z + \frac{1}{2})$. (Ztschr. f. Kristallogr. **64**. 548—50. Groningen.) ENSZ.

Sterling B. Hendrick und **Constant Bilicke**, *Die Raumgruppe und Molekularsymmetrie von β -Benzolhexabromid und -hexachlorid*. Die Lauediagramme von β -Benzolhexabromid u. β -Benzolhexachlorid werden ausgewertet. — β -Benzolhexabromid, $C_6H_6Br_6$, Trennung von der α -Form durch Extraktion mit $CHCl_3$, Krystalle, $\{111\}$ u. $\{110\}$, F. 253° . Die Raumgruppe besteht aus 4 $C_6H_6Br_6$, die einen Würfel von $10,42 \text{ \AA}$ Kantenlänge bilden. — β -Benzolhexachlorid, $C_6H_6Cl_6$, Trennung von der α -Form durch Dampfdest., große, reguläre Oktaeder aus Xylol, F. 310° ; Kantenwinkel $70^\circ 31'$; wurde früher als hexagonal aufgefaßt. Kantenlänge der aus 4 $C_6H_6Cl_6$ bestehenden Raumgruppe $10,07 \text{ \AA}$. — Vf. halten die früheren Auffassungen über die Molekularsymmetrie der beiden Verbb. für revisionsbedürftig. (Journ. Americ. Chem. Soc. **48**. 3007—15. 1926. Pasadena [Calif.])

OSTERTAG.

R. O. Herzog, *Das Röntgendiagramm der Hydratcellulose*. Vf. zeigt in 2 Tabellen die bei den Röntgendiagrammen von nativen Cellulosefasern verschiedener Herkunft gut übereinstimmenden Glanzwinkel u. die davon abweichenden Glanzwinkel der Hydratcellulose (mercerisierte oder denaturierte Cellulose), die unter sich ebenfalls übereinstimmen. Um zu entscheiden, ob die Merceration ein chem. oder physikal. Vorgang ist, schlägt Vf. folgenden Weg ein: 1. Nitrocellulose aus Baumwolle wird in Aceton gelöst, nach dem Trockenspinverf. versponnen u. durch 10-std. Behandlung mit 10%ig. Schwefelammon bei 3 — 5° denitriert. Das Prod. zeigt das Diagramm der Hydratcellulose. 2. Die gleiche Nitrocellulose wird ohne vorherige Auflösung denitriert (Erhaltung der Faserstruktur) u. zeigt dann das Diagramm der nativen Faser. Ebenso zeigt desacetylierte versponnene Acetylcellulose das Diagramm der Hydratcellulose. — Da sich Versuch 1 von 2 nur durch das Auflösen der Nitrocellulose in Aceton unterscheidet, so kann die Umwandlung des Röntgendiagramms nicht auf einen chem. Vorgang zurückgeführt werden. Sie rührt wahrscheinlich von einer mechan. Deformierung des Gitters der nativen Cellulose her, nicht von einer Änderung einer Krystallmodifikation in eine andere. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **60**. 600—603. Berlin-Dahlem.)

MICHEEL.

Hantaro Nagaoka und **Tetsugoro Futagami**, *Momentphotographien von elektrisch explodierenden Drähten*. (Vgl. Proc. Imp. Acad. Tokyo **2**. 254; C. **1926**. II. 2875.) Die Aufnahme der explodierenden Drähte geschah mittels eines sehr rasch laufenden Films. Der Draht wird durch einen Strom von der Größenordnung 10^3 Amp. erhitzt, wobei er etwa 10^{-4} Sek. leuchtet, um dann zu explodieren. Der Verlauf der Ex-

plosion ist stark von der angewandten Stromstärke abhängig. Mit Fe wurden 3 Arten der Explosion beobachtet, einmal ähnelte diese einem Kometenschweif, manchmal war sie in viele Strahlen geteilt, dann wieder lang gestreckt mit einem buschigen Ende. Abbildung einiger Aufnahmen. (Proc. Imp. Acad. Tokyo 2. 387—89. 1926.)

ENSZLIN.

R. H. Fowler, *Spinnende Elektronen*. Zusammenfassende Darst. der Theorie des spinnenden Elektrons u. ihrer Bedeutung. (Nature 119. 90—92.)

JOSEPHY.

Herbert Brennen, *Über die Absorption von β -Strahlen durch Materie*. Von FOURNIER (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 284. 1490. 181. 855. 1135; C. 1925. II. 266. 1926. I. 14. 3119. 3518) wurde für den Massenabsorptionskoeffizienten μ/ρ von β -Strahlen (ρ = Dichte) die einfache Beziehung aufgefunden $\mu/\rho = a + b N$ (N Atomnummer des absorbierenden Elements, a u. b Konstanten für eine bestimmte Strahlenart). Für Verb. wird diese Beziehung zu dem additiven Gesetz verallgemeinert: $\mu/\rho = a + b \sum x P_x N_x / \sum x P_x$ (P_x Atomgewicht u. x Zahl der in der Verb. enthaltenen Atome der Sorte x). Nach dieser Formel ist μ/ρ für Isotope (z. B. HCl³⁵ u. HCl³⁷) verschieden. Dies trifft aber nach Ansicht des Vfs. nicht zu, da μ/ρ nur von den N_x , nicht aber von den P_x der absorbierenden Elemente abhängt. Vf. schlägt daher die folgende modifizierte Formel vor: $\mu/\rho = a + b \sum x N_x^2 / \sum x N_x$, die sich den experimentellen Tatsachen ebensogut, wenn nicht besser anpaßt u. den Vorzug hat, physikal. verständlich zu sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 183. 1342—44. 1926.)

STEINER.

V. Posejpal, *Die Absorption der Resonanz und die Stärke der Fluoreszenz im Gebiet der Röntgenstrahlen*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 272. 767; C. 1926. I. 2074. 3300.) Mathemat. Die Stärke der Fluoreszenz im Gebiet der Röntgenstrahlen ergab eine gute Übereinstimmung mit den Untersuchungsergebnissen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 183. 1097—99. 1926.)

ENSZLIN.

R. Glocker, *Über den Energieumsatz bei einigen Wirkungen der Röntgenstrahlen*. Vf. betrachtet auf Grund der Messungsergebnisse den Energieumsatz der Röntgenstrahlung für die Ionisationswrkg. u. die Wrkg. auf die photograph. Platte. Es wird eine einfache Beziehung abgeleitet, der Form Wrkg./Elektronenumsatz \times Strahlungsintensität, wobei unter Elektronenumsatz der in kinet. Energie bewegter Elektronen umgesetzte Bruchteil der auffallenden Elektronenintensität verstanden wird u. die Wrkg. den Ionisationsstrom bzw. die Schwärzung in der Zeiteinheit darstellt. Für andere Wrkgg. der Röntgenstrahlen soll die Beziehung noch experimentell geprüft werden. Die Empfindlichkeitskurve einer photograph. Platte, bezogen auf die auffallende Strahlungsintensität für den Spektralbereich von 1,9—0,3 Å wird wiedergegeben. Die SADLERSchen Messungen der Ausbeute an Fluoreszenzröntgenstrahlung werden unter Berücksichtigung der neueren Unterss. über die Größe der Ionisationsarbeit neu gewertet u. daraus der Schluß gezogen, daß die Rückbildg. des angeregten Atoms nicht unabhängig ist von der Frequenz der anregenden Strahlung. (Ztschr. f. Physik 40. 479—91. 1926. Stuttgart, Techn. Hochsch.)

KYROPOULOS.

D. Coster und **M. J. Druyvesteyn**, *Über die Satelliten der Röntgendiagrammlinien*. Mit einer neu konstruierten Röntgenröhre zur Fluoreszenzerregung gelingt es den Vff., die Satelliten auf der kurzwelligen Seite der Diagrammlinien in Fluoreszenz zu erhalten, jedoch mit viel geringerer Intensität als bei Kathodenstrahlerregung. Dieser Befund spricht für Absorptionsprozesse, bei denen zwei Elektronen gleichzeitig aus dem Atominnern entfernt werden. Die Satelliten auf der weichen Seite der Diagrammlinien treten auch in Fluoreszenz mit n. Intensität auf, nach den photograph. Aufnahmen scheint es sich nicht um eine Linie, sondern um kompliziertere Strukturen zu handeln, die sich aber nicht auflösen lassen. (Ztschr. f. Physik 40. 765—74.)

STEIN.

H. Jung, *Röntgenographische Untersuchungen über Kupfer, Silber und Gold*. Die Gitterkonstanten von Cu, Ag, Au in ihren gewöhnlichen Modifikationen wurden

nachgeprüft u. ergaben für Cu 3,62 Å, für Ag 4,070 Å u. für Au 4,068 Å. Die Röntgendiagramme auf verschiedene Weise hergestellter Metalle zeigen immer übereinstimmende Gitterkonstanten. Die Mischkristallreihe Ag—Au wurde untersucht. Sie zeigte als Gitterkonstante für 10% Au 4,068, für 20% Au 4,068, für 60% Au 4,066, für 72% Au 4,069 u. für 90% Au 4,062 Å. Nach dieser Feststellung erscheint es ziemlich sicher, daß das Au nur in einer Modifikation existiert, welche mit Ag u. Cu nicht eutropisch ist. Ähnliche Verhältnisse trifft man in den Reihen Co—Ni, Rh—Pd, Ir—Pd u. Cr—Mo—W. (Ztschr. f. Krystallogr. **64**. 413—29. Jena, Mineralog. Inst. d. Univ.)

ENZSLIN.

Friedrich Rinne, *Einige Erfahrungen und Bemerkungen über die thermische Beeinflussung des Laueffektes, insbesondere beim Steinsalz*. Als Objekt diente ein heiß gebogenes NaCl-Stäbchen, welches bei gewöhnlicher Temp. ein schönes Asterismusdiagramm zeigte. Bei 300°, 400°, 500° u. 600° war nur ein leichtes Abklingen einiger Interferenzbilder zu beobachten. Bei 700° machte sich eine Rekrystallisation des NaCl geltend, das Lauediagramm zeigte scharfe Interferenzflecke u. der Asterismus war fast verschwunden. Auf Zimmertemp. abgekühlt zeigte das Präparat stärkere Interferenzpunkte wie bei 700°, außerdem war der Asterismus vollkommen verschwunden. Das NaCl lieferte bei Glühtemp. von 30—80° unter seinen F. noch sehr deutliche Lauediagramme. Die sehr schwachen Sekundärstrahlen sind dabei fast ganz ausgelöscht, die schwachen u. mittelstarken zum kleineren Teil, während die starken fast alle erhalten sind. Ähnlich liegen die Verhältnisse beim Sylvin u. NaNO₃. Antimonglanz zeigte bei 450° deutliche Lauediagramme. Topas zeigte im Gegensatz zu Zimmertemp. bei 725° das Fehlen der sehr schwachen Interferenzpunkte. Literaturangabe. (Ztschr. f. Krystallogr. **64**. 455—74. Leipzig, Inst. f. Mineral. u. Petrographie d. Univ.)

ENZSLIN.

F. Hund, *Zur Deutung der Molekelspektren*. I. Die Berechnung der stationären Zustände eines Mol. ist vorläufig noch nicht durchführbar. Um die von der Elektronenbewegung stammenden Gesetzmäßigkeiten der Bandenspektren wenigstens qualitativ zu übersehen, wird vom Vf. als Analogon zum mehratomigen Molekül nach den Methoden der SCHRÖDINGERSchen Wellenmechanik ein System von einem Freiheitsgrad untersucht, dessen potentielle Energie mehrere Minima hat. Zwischen den Zuständen zweier getrennter Atome oder Ionen, den Zuständen eines zweiatomigen Moleküls u. den Zuständen eines Atoms, das durch Vereinigung zweier Kerne entsteht, wird ein adiabatisch Zusammenhang aufgefunden, der das Termschema des Mol. qualitativ anzugeben gestattet. Ferner ist es möglich, die Begriffe „polares Molekül“ u. „Ionen-gitter“ genauer zu erfassen. (Ztschr. f. Physik **40**. 742—64.)

STEINER.

G. Hettner, *Stoßverbreiterung von Spektrallinien und Schärfe der Quantenzustände*. An den Linien des Rotations- u. Rotationsschwingungsspektrums der Gase im Ultrarot wird untersucht, ob ein quantentheoret. Analogon zur LORENTZschen Stoßdämpfung existiert. Aus Messungen der Absorption in Abhängigkeit von der D. des absorbierenden Gases u. vom Zusatz von Fremdgasen wird der Zusammenhang zwischen Druck u. Linienbreite berechnet. Vf. erhält in allen Fällen eine einfache Proportionalität zwischen Druck bzw. Stoßzahl u. Linienbreite. Starkeffekt ist ausgeschlossen, da die experimentell gefundene Verbreiterung für alle Rotationsquantenzahlen die gleiche ist, während er der 3. Potenz der Rotationsquantenzahl m umgekehrt proportional sein, also mit steigendem m die Verbreiterung abnehmen müßte. Quantenresonanz erscheint durch die Größe der gefundenen Linienbreite ausgeschlossen. Es kann daher die Breite der Rotations- u. Rotationsschwingungslinien nur durch Stoßdämpfung gedeutet werden. Um die Linienbreite zu erklären, muß der wirksame Durchmesser der Moleküle etwa 4—8-mal größer gerechnet werden, als der gaskinet. Die opt. wirksame Annäherung zweier Moleküle findet also viel häufiger statt als gaskinet. Stöße. (Physikal. Ztschr. **27**. 787—89. 1926.)

STEINER.

W. Wien, *Magnetische Ablenkung der Spektrallinien*. Die elektr. Ablenkung der Kanalstrahlen gestattet lediglich zu entscheiden, ob das emittierte Licht von geladenen oder ungeladenen Teilchen her stammt. Um nun zu untersuchen, ob das Licht von einfach oder mehrfach geladenen Teilchen ausgesandt wird, beschreibt Vf. eine Versuchsanordnung, die die Unters. des Kanalstrahlenleuchtens von im magnet. Feld abgelenkten Teilchen gestattet. Daraus läßt sich dann zusammen mit der elektr. Ablenkung die spezif. Ladung e/m u. damit die Natur der Träger der Lichtemission vollständig bestimmen. (Ann. der Physik [4] **81**. 994—98. 1926.) STEINER.

A. Castille und **E. Ruppel**, *Ultraviolett-Absorptionsspektren einiger reiner biologischer Produkte und in Mischung mit Alkaloiden*. Im Original Wiedergabe der Absorptionsspektren von *Glykokoll*, *Cholinchlorhydrat*, *Cadaverin*, *Harnstoff*, *Harnsäure* in graph. Darst. (Bull. de l'acad. roy. de méd. de Belgique **6**. 263—275. 1926; Ber. ges. Physiol. **37**. 262. Ref. LÜDIN.) OPPENHEIMER.

Gustav Mie, *Über ein Linienspektrum bei Wellenlängen von mehreren Dezimetern*. Nach Messungen von **E. Frankenberger**. Es wird nachgewiesen, daß die von WICHMANN (WIED. Ann. [4] **66**. 501; C. 1922. I. 1318) in *W.* aufgefundenen Streifen anomaler Dispersion im Wellenlängengebiet von 27—65 cm nicht dem *W.* zuzuschreiben sind, sondern von einer Verunreinigung durch NaHSiO_3 herrühren. Zwischen 52 u. 58 cm wird die Dispersion einer reinen Lsg. von NaHSiO_3 untersucht, es wurden die Streifen anomaler Dispersion gefunden, die sich nach der gewöhnlichen opt. Dispersionsformel darstellen lassen; der anomalen Dispersion ist noch eine n. Dispersion überlagert, was auf die Existenz weiterer Absorptionslinien außerhalb des untersuchten Gebiets hinweist. Sorgfältig gereinigtes H_2O vom Leitvermögen $2 \cdot 10^{-6}$ zeigt keine Spur anomaler Dispersion. (Physikal. Ztschr. **27**. 792—95. 1926.) STEINER.

R. Ladenburg, *Anomale Dispersion an elektrisch erregtem Wasserstoff, Helium, Neon und Quecksilber*. Nach gemeinsamen Versuchen mit **H. Kopfermann** und **Agathe Carst**. Durch Wahl geeigneter Versuchsbedingungen gelingt es Vf u. seinen Mitarbeitern die anomale Dispersion an vielen Linien von elektr. erregtem He, Ne, Hg u. H nachzuweisen u. quantitativ zu messen. Aus der von dem Vf. u. von H. A. KRAMERS abgeleiteten quantentheoret. Dispersionsformel lassen sich die relative D. der in den verschiedenen Zuständen angeregten Atome sowie das relative Verhältnis der EINSTEINschen Koeffizienten der Übergangswahrscheinlichkeiten im Verein mit den Messungsergebnissen bestimmen. Es ergibt sich hierbei, daß die Übergangswahrscheinlichkeit des ersten Quantensprungs einer Serie größer ist, als die der höheren Glieder u. daß bei schwachem Strom die metastabilen Zustände häufiger sind, als energet. nah benachbarte instabile, bei wachsendem Strom nehmen aber die letzteren zu, da die ersteren durch Elektronenstöße häufiger zerstört werden. (Physikal. Ztschr. **27**. 789—90. 1926.) STEINER.

R. J. Lang, *Neue Terme im Calciumspektrum*. Das Funkenspektrum von Ca wird im Wellenlängengebiet von 3000 bis 1000 Å mit einem Gitter untersucht, dessen durchschnittliche Dispersion 4,5 Å pro mm beträgt. Mehrere der bekannten Linien von Ca^+ wurden wieder ausgemessen u. mit den Werten von SAUNDERS u. RUSSELL (Astrophys. Journ. **62**. 38; C. 1925. I. 2209) verglichen. Weiter werden zwei neue Terme aufgefunden, die mit bekannten Termen kombinieren. (Astrophys. Journ. **64**. 167—71. 1926.) STEINER.

Henry Norris Russell, *Multipletts im Funkenspektrum von Eisen*. Die Analyse des Funkenspektrums von Fe führt zur Auffindung von Sextetts u. Quartetts; 214 Linien werden in 35 Multipletts eingeordnet, die durch Kombination zwischen 16 Termen entstehen. Der energet. kleinste Zustand des ionisierten Atoms entspricht dem 6D -Term. Die untersuchten Terme stehen in vorzüglicher Übereinstimmung mit den Voraussagen der Theorien von HUND (Ztschr. f. Physik **33**. 345; C. 1925. II. 1835).

Alle analysierten Linien sind mit den Termbeziehungen in Tabellen zusammengestellt. (Astrophys. Journ. 64. 194—203. 1926.) STEINER.

Georges Déjardin, *Funkenspektren von Quecksilber im entfernten Ultraviolett*. Die von L. u. E. BLOCH (Journ. d. Phys. [6] 4. 333; C. 1924. I. 2069) im sichtbaren u. ultravioletten Spektralgebiet untersuchten Funkenspektren von Hg⁺, Hg²⁺ u. Hg³⁺ wurden unter Benutzung verschiedener Lichtquellen (Schwingungen in einem Quarzrohr ohne Elektroden, kondensierter Funken zwischen Hg u. Cu-Elektroden) im entfernten Ultraviolett (2300—1860 Å) untersucht. Die gefundenen Linien sind für die einzelnen Ionisierungsstufen getrennt in Tabellen verzeichnet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 183. 1340—42. 1926.) STEINER.

C. G. Bedreag, *Das Bogenspektrum des Kupfers*. (Bull. Section scient. Acad. Roumaine 10. 95—98. — C. 1926. II. 536.) STEINER.

Georg Joos, *Über Farbe und Magnetismus von Ionen*. Die Absorption von sichtbarem Licht durch die zwei- u. dreiwertigen positiven Ionen der Übergangselemente Sc bis Cu (u. Y bis Pd) wurde bisher im Anschluß an LADENBURG (Naturwiss. 8. 5; C. 1920. I. 315) mit einem energet. Wettstreit der Bahntypen 3₃ u. 4₁ in Verb. gebracht. Vf. führt nun eine Reihe von spektroskop., chem. u. magnet. Tatsachen an, die zeigen, daß bei jeder Absorption von sichtbarem Licht durch positive Ionen die Träger keine einfachen Ionen, sondern Komplexe mit dem Lösungsm. oder auch mit dem Anion sind, die unter Umbau der Elektronenhüllen gebildet wurden. Auf die Bedeutung der magnet. Suszeptibilität für die Kenntnis über den Bau der Komplexe wird besonders hingewiesen. (Ann. der Physik [4] 81. 1076—85. 1926.) STEINER.

E. C. C. Baly, **R. A. Morton** und **R. W. Riding**, *Die Messung des Absorptionsvermögens*. Es wurden die Ergebnisse, die 2 photograph. Methoden zur Best. des Extinktionskoeffizienten ergeben, verglichen. Es werden dazu benutzt, das Photometer von HILGER mit rotierendem Sektor u. das Sektor-Spektralphotometer von JUDD LEWIS. Beide Instrumente ergeben bis auf 2% übereinstimmende Ergebnisse. Im sichtbaren Gebiet stimmen die photoelektr. u. photograph. mit der visuellen Methode überein. Im Gebiet von λ 240—300 $\mu\mu$ ist eine Diskrepanz zwischen photograph. u. photoelektr. Methode, da die letztere geringere Werte gibt. Bei Nitraten ($Ba(NO_3)_2$ u. KNO_3) wurde außerdem eine neue Diskrepanz im kurzwelligen Gebiet des Ultravioletts ($\lambda < 310 \mu\mu$) gefunden. (Proc. Royal Soc. London Serie A. 113. 709 bis 716.) BENJAMIN.

O. Faust, *Untersuchung über Doppelbrechung von cellulosehaltigen Gelen*. (Vgl. S. 406.) Stellt man Xanthogenat- u. Viscosefäden ohne Anwendung von Zug her, so zeigen diese keine Doppelbrechung. Wird auf diese Fäden ein Zug ausgeübt, so tritt Doppelbrechung auf, die nach Aufhören des Zuges zurückgeht. Auch die nach FAUST u. VOGEL (D. R. P. 392 371; C. 1924. I. 2620) durch Walzen nichtgelöster Xanthogenate hergestellten Filme zeigen Doppelbrechung. (Kolloid-Ztschr. 41. 54—55. Premnitz.) MICHEEL.

H. Austin Taylor, *Das Abklingen der Phosphoreszenz von Zinksulfid*. Es wird die Geschwindigkeit des Abklingens der Phosphoreszenz verschiedener ZnS-Präparate nach Erregung mit verschiedenen Lichtquellen zwischen Zimmertemp. u. 110° untersucht. Der Temperaturkoeffizient steigt im allgemeinen mit der Temp. u. scheint mit der Farbe der Phosphoreszenz zusammenzuhängen, derart, daß er beim Übergang der Phosphoreszenz von grün nach rot fällt. Die erregende Lichtquelle scheint ohne Einfluß zu sein. Der komplexe Charakter der Phosphoreszenz geht aus Verss. hervor, bei denen das Abklingen desselben Phosphors bis zur Helligkeit verschiedener Photometerstandards untersucht wurde; der langdauernde Phosphoreszenzvorgang hat einen niedrigeren Temperaturkoeffizienten als der kurz dauernde. Der Mittelwert des Temperaturkoeffizienten für alle Präparate beträgt 1,20, was für einen photochem. u. gegen einen therm. Prozeß spricht; auf Grund der Strahlungstheorie ergibt

sich daraus für die Wellenlänge der Strahlung, die das schnellere Abklingen hervorruft $6,65 \mu$ anstatt des von PERRIN (Trans. Faraday Soc. 17. 566; C. 1923. I. 569) gefundenen Wertes 1μ . Verss. mit monochromat. Licht zeigen jedoch, daß die anormale abklingende Wrkg. auf die Strahlung von ZnS nicht auf eine besondere Frequenz oder auf ein besonderes Spektralgebiet beschränkt ist, sondern daß alle Frequenzen, die keine Phosphoreszenz erregen, ein schnelleres Abklingen herbeiführen. (Journ. Physical Chem. 31. 115—23. New York, Univ.) KRÜGER.

Karl Przibram, *Zur Lumineszenz und Verfärbung durch Becquerelstrahlen*. (Vgl. hierzu C. 1924. I. 620. II. 588. 1925. I. 1048.) Nach allgemeinen Erörterungen über Radio-Photolumineszenz beschreibt Vf. eine gelbrote momentane Radio-Photolumineszenz mehrerer Steinsalzkrystalle verschiedener Herkunft. Vf. schließt aus den Verss. von GUDDEN u. POHL (Ztschr. f. Physik. 31. 651; C. 1925. I. 2611) an mit Röntgenstrahlen verfärbtem Steinsalz, daß zum Teil wenigstens auch die Radio-Photolumineszenz als echte Phosphoreszenz der verfärbten Substanzen zu betrachten ist. Vf. zeigt ferner, daß das Anklingen der Lumineszenz bei der β - u. γ -Bestrahlung rascher erfolgt, wenn die Substanz bereits mit β - u. γ -Strahlen vorbehandelt worden war. Wie beim Kunzit deuten auch Verss. an Steinsalz auf eine Beziehung zwischen Thermolumineszenz u. Verfärbung hin, da die ausheizbare Lichtsumme bei Bestrahlung in derselben Zeit wie die Verfärbung den Sattwert erreicht, beide Erscheinungen hängen auch in gleicher Weise von der Bestrahlungsintensität ab. Einen weiteren Zusammenhang zwischen Verfärbung u. Lumineszenz ergibt der Vergleich des Absorptionsspektrums verfärbter Substanzen mit der Erregungsverteilung der Radio-Photolumineszenz, die wiederum nach GUDDEN u. POHL der photoelektrischen Leitfähigkeit parallel läuft. Für Steinsalz u. Kalkspat liegt das Maximum der Absorption bei der gleichen Wellenlänge wie das der lichtelektr. Leitfähigkeit. Bei der quantitativen Verfolgung der Ermüdung der Radiolumineszenz wird eine spontane Regenerierung des Lumineszenzvermögens nach Schluß der Bestrahlung festgestellt. Schließlich werden die Anschauungen über Verfärbung u. Lumineszenz unter Zugrundelegung der DAUVILLIERSchen Annahme (C. r. d. l'Acad. des sciences 171. 627; C. 1921. I. 883), daß der Primärprozeß in der Abspaltung eines Elektrons vom elektronegativen Ion besteht, eingehend dargestellt u. weiter ausgebaut. Vf. macht hierbei besonders auf die Rolle der Stabilisierung der Lumineszenzzentren aufmerksam u. weist ferner auf den Farbumschlag des verfärbten Steinsalzes beim Erwärmen u. seine Beziehung zur streifenförmigen Verfärbung hin. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien 134. II a. 233—53. 1925. Inst. f. Radiumforschung.) PHILIPP.

George L. Clark, Applied x-rays. New York: Mc Graw-Hill 1927. (255 S.) \$ 4.

A₂. Elektrochemie. Thermochemie.

M. Wilderman, *Verbesserungen an Diaphragmen, wie sie an elektrischen Batterien benutzt werden sollen*. Während der Entladung eines Pb-Akkumulators finden an den Elektroden eine Verdünnung, bei Aufladung eine Anreicherung von H_2SO_4 statt, die um so größer ist, je größer die Stromdichte ist. Die Folge ist eine Abnahme der Spannung im Akkumulator, die bei großer Stromentnahme beträchtliche Werte annimmt. Hiergegen gibt Vf. ein Diaphragma von besonderer Konstruktion u. Porosität an, das diese Vorgänge verhindert. Im Gegensatz zu verschiedenen älteren Diaphragmen aus Holz zeigt Vf. durch Zahlen, daß der WILDERMANN-Separator die besten Ergebnisse aufweist. Der WILDERMANN-Separator besteht aus Ebonit, das den Vorzug besitzt, für Alkali, Säuren u. für die bei der Elektrolyse entstehenden Gase unangreifbar zu sein. (Chemistry and Ind. 46. 51—56.) BENJAMIN.

N. A. de Bruyne und **R. W. W. Sanderson**, *Die elektrostatische Kapazität von Aluminium- und Tantalfolien als Anoden*. Bei der Best. der Kapazität von Al- u. Ta-

Blechen war unterlassen worden, die Abhängigkeit der Kapazität von der Frequenz zu untersuchen. Durch eine bestimmte Vers.-Anordnung zeigen Vff., daß, wenn ein Kondensator äquivalent einer Schaltung (network) von einfacher u. berechenbarer Form angenommen wird, die Werte für die Teile, aus denen die Schaltung besteht, nicht unabhängig von der Frequenz sind. Vff. behaupten, daß es unmöglich ist, eine Schaltung herzustellen, die den Anforderungen einer exakten Kapazitätsbest. genügt. (Trans. Faraday Soc. **23**. 42—51.)

BENJAMIN.

Ernst Friederich und Wilfried Meyer, *Metallische Leitfähigkeit bei festen Halogeniden*. Es wird durch Verss. an $AgCl$, $AgBr$, AgJ u. TlJ bei verschiedenen Temp. nachgewiesen, daß man auch an festen Elektrolyten die für fl. Elektrolyte charakterist. Form der Stromstärke-Spannungskurve erhalten u. Zersetzungsspannungen feststellen kann. Bei Festlegung der Stromstärke-Spannungskurven für CuJ u. $CuBr$ bei Zimmertemp. wird ein völlig geradliniger Verlauf festgestellt. Diese Salze sind bei den angewandten Spannungen Elektronenleiter. Das verwickelte Kurvenbild betreffend die Stromstärke-Spannungsverhältnisse von $CuCl$ läßt auf gemischte Leitfähigkeit schließen. Während TlJ elektrolyt. leitet, ist man über die Leitfähigkeitsart von HgJ noch im Unklaren. Von allen bisher untersuchten Metallhalogenverbb. sind nur die des einwertigen Cu Elektronenleiter. An diese Tatsache knüpfen Vff. theoret. Betrachtungen über das Vork. metall. Leitfähigkeit bei polaren chem. Verbb., u. zwar über die Theorie von FRIEDERICH (Ztschr. f. Physik **31**. 813; C. **1925**, II. 3), daß Leitfähigkeit nur dann eintritt, wenn freie Wertigkeiten vorhanden sind, u. über Ausnahmen von dieser Regel. (Ztschr. f. Elektrochem. **32**. 566—76. 1926.) SIT.

Ernst Friederich, *Über eine Regel bei der elektrolytischen Leitfähigkeit fester Körper*. Es ist durch die TUBANDT'schen Arbeiten bekannt geworden, daß bei den Verbb. $AgNO_3$, $AgCl$, $AgBr$, AgJ , Ag_2S , $NaCl$, Cu_2S , Quarz u. Glas das Metallion, bei PbF_2 u. $PbCl_2$ das Metalloidion wandert. Auf Grund seiner Theorie über die Härte (S. 840) kommt Vf. zu einer Regel, die es gestattet, bei festen Elektrolyten vorauszusagen, welches Ion überwiegend an der Stromleitung beteiligt ist, bzw. schneller wandert als das andere. Betrachtet man nämlich die Kraft, mit der das Ion im Sinne der für die Härte abgeleiteten Formel im Gitter festgehalten wird, so ist diese Kraft um so größer, je größer die Wertigkeit des betreffenden Atoms ist. Die Regel lautet dementsprechend: „Bei festen Elektrolyten wandert das Ion, das die kleinste Ladung trägt“. Diese Regel wird also der erstaunlichen Tatsache gerecht, daß bei $PbCl_2$ u. PbF_2 das Metalloidion die Leitung vermittelt. Die Anzahl der genügend genau untersuchten Stoffe ist jedoch noch zu gering, um die allgemeine Gültigkeit der Regel zu beweisen. (Ztschr. f. Elektrochem. **32**. 576—77. 1926.)

SITTIG.

Wilhelm Stenström und Norris Goldsmith, *Bestimmung der Dissoziationskonstanten von Phenol und der Hydroxylgruppe des Tyrosins mit Hilfe von Absorptionsmessungen im Ultraviolett*. (Vgl. STENSTRÖM u. REINHARD, Journ. Physical Chem.

29. 1477; C. **1926**. I. 1109.) Nach der Beziehung $D = \frac{\varepsilon - a}{b - \varepsilon} \cdot [H^+]$, worin D = Dissoziationskonstante, ε = Extinktionskoeffizient für ein Gemisch von Ionen u. Moll., a = Extinktionskoeffizient für nicht an der Hydroxylgruppe dissoziierte Moll., b = Extinktionskoeffizient für an der OH-Gruppe dissoziierte Moll., berechnen Vff. die Dissoziationskonstante von Phenol u. Tyrosin aus der Absorption im Ultraviolett bei verschiedenem p_H . Es wird gefunden für Phenol: $a = 380$, $b = 2822$, $\varepsilon = 1600$, $p_H = 9,86$, $D = 1,38 \times 10^{-10}$; $a = 380$, $b = 2670$, $\varepsilon = 1600$, $p_H = 9,975$, $D = 1,21 \times 10^{-10}$; für Tyrosin: $a = 1050$, $b = 2160$, $\varepsilon = 1600$, $p_H = 9,90$, $D = 1,24 \times 10^{-10}$; $a = 1090$, $b = 2055$, $\varepsilon = 1550$, $p_H = 9,70$, $D = 1,83 \times 10^{-10}$. (Journ. Physical Chem. **30**. 1683—87. 1926. Buffalo [N. Y.], Inst. f. Study of Malignant Disease.) JOS.

S. Kyropoulos, *Die Druckabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante einiger Flüssigkeiten bis zu 3000 kg/qcm*. Die bisherigen Messungen der Druckabhängigkeit der DE.

von Fll. erreichten 800 kg/qcm für einige n. u. 250 kg/qcm für einige Dipollfl. u. gestatteten die Prüfung der LORENZ-LORENTZschen Beziehung nur in beschränktem Maße. Im Sinne der Theorie der molekularen Dipole war mit der Möglichkeit zu rechnen, daß bei hohen Drucken bei den assoziierenden Fll. Assoziationsprodd. mit vermindertem Moment, z. B. Quadrupole auftreten könnten, was sich am Verlauf der Molekularpolarisation bemerkbar machen könnte. Im vorliegenden wurden die DEE. von 11 Fll. bis zu Drucken von ca. 3300 kg/qcm gemessen. Die Fll. sind: *Ä.*, *Schwefelkohlenstoff*, *Chlf.*, *Petroläther*, *Aceton*, *A.*, *Methylalkohol*, *W.* u. *Pyridin*. Bei *Tetrachlorkohlenstoff* u. *Bzl.* konnte wegen der einsetzenden Krystallisation nur bis 1000, bzw. 390 kg/qcm gegangen werden. Die Temp. betrug im allgemeinen ca. 20°. Die Druckapparatur war die von TAMMANN u. Mitarbeitern für die Aufnahme von Schmelzkurven benutzte in zweckentsprechender Abänderung, die Kondensatoren waren Zylinderkondensatoren (Abb. u. Beschreibung im Original). Die Meßanordnung bestand aus zwei ungedämpften Schwingungskreisen ($\lambda \sim 350$ m); die Messungen selbst erfolgten nach einem einfachen Substitutionsverf. Störungen durch Leitfähigkeit bei den Dipollfl. waren bei dem gewählten Meßverf. leicht erkennbar. Die Erscheinungen weisen darauf hin, daß das Leitvermögen der Dipollfl. viel mehr von ihrem starken Auflösungs- u. Ionisationsvermögen von Salzen, als vom Eigenleitvermögen herrührt. Die Messungsdaten der DEE. u. Berechnungsdaten der LORENZ-LORENTZschen Funktion sind tabellar. u. graph. wiedergegeben. Die DEE. steigen durchweg mit steigendem Druck. Die LORENZ-LORENTZsche Funktion ist nahezu konstant für Schwefelkohlenstoff, fällt bei *Ä.* sehr schwach ab mit steigendem Druck, wesentlich stärker bei *W.*, am stärksten bei *Aceton*, *A.* u. *Methylalkohol*. Bei diesen 3 Fll. verlaufen die Kurven der LORENZ-LORENTZschen Funktion nahezu parallel. Der Abfall nimmt im übrigen mit wachsendem Druck ab u. die Funktion strebt anscheinend einem endlichen Grenzwerte zu in Übereinstimmung mit den theoret. Ausführungen von LUNDBLAD (Ztschr. f. Physik 5. 349; C. 1922. I. 725). Die Abnahme beträgt für *Aceton* 12,75%, für *A.*, *Methylalkohol* u. *W.* 12,04, 13,03 bzw. 8,9%. Vom Standpunkt der Dipoltheorie ist anzunehmen, daß die Abnahme der LORENZ-LORENTZschen Funktion (Molekularpolarisation) von einer Zunahme der Zahl der Komplexe geringeren Dipolmoments herrührt u. mit einer Vergrößerung der Komplexe im allgemeinen die Wahrscheinlichkeit der Verkleinerung des resultierenden Moments zunehmen wird. Die geringe Abnahme der Funktion bei *W.* führt zu dem Schluß, daß hier bereits bei Atmosphärendruck sehr starke Assoziation vorliegt. (Ztschr. f. Physik 40. 507—20. 1926. Göttingen.) KYROPOULOS.

S. Kyropoulos, *Darstellung, Brechungsindex und Dielektrizitätskonstante des roten, kristallinischen Selens*. Zwecks Unters. der lichtelektr. Leitung des roten Se wurden Verss. angestellt, dieses in hinreichend großen u. gut ausgebildeten Krystallen zu gewinnen. Am zweckmäßigsten erwies sich dazu eine Zirkulationsvorr. (Abb. im Original), mittels deren Krystalle von ca. 2 mm Kantenlänge aus CS₂-Lsg. durch partielle Erwärmung u. Abkühlung erhalten wurden. Aus Winkelmessungen ergab sich ihre Identität mit der ersten Form von MITSCHERLICH. Die Best. der Brechungsindices für rotes Licht mit $\lambda \sim 620$ m μ ergab 2,9 bzw. 2,2 als größten u. kleinsten. Die DE. für $\lambda \sim 350$ m mittels ungedämpfter Schwingungen gemessen, ergab sich zu 7,39 bei 21,7° in Übereinstimmung mit der MAXWELLSchen Beziehung, woraus das Fehlen von Eigenfrequenzen im Ultrarot hervorgeht. (Ztschr. f. Physik 40. 618—20. 1926. Göttingen, I. Physik. Inst.) KYROPOULOS.

J. Timmermans, *Untersuchungen über die Erstarrungstemperatur der organischen Körper*. IX. Mitt. *Schmelztemperatur und Röntgenogramm in den homologen Reihen*. (Vgl. S. 836.) Auf Grund der genannten physikal. Eigg. diskutiert Vf. die Kettenstruktur organ. Verb. (Bull. Soc. Chim. Belgique 35. 276—83. Brüssel, Univ.) RAE.

N. v. Rashevsky, *Zur Theorie der Schmelzwärmen*. Von der Annahme aus-

gehend, daß der fl. Zustand dadurch charakterisiert ist, daß die durch therm. Ausdehnung sich vergrößernde Gitterkonstante denjenigen Wert erreicht, bei welchem die 2. Ableitung der Gitterenergie nach dem Gitterabstand gleich Null wird, d. h. wenn die Atomabstände so groß werden, daß der Elastizitätsmodul gleich Null wird, werden die *Schmelzwärmen* von *Ag, Al, Cu, Ni, Pb, Pd* u. *Pt* berechnet u. in Übereinstimmung mit den beobachteten Werten gefunden. Zur Rechnung werden die von GRÜNEISEN berechneten Werte für die Exponenten der Abstufungskräfte benutzt. (Ztschr. f. Physik 40. 214—19. 1926. Pittsburg [Pa.], Westinghouse Electric and Mfg. Co.)

JOSEPHY.

Max Trautz, *Die Reibung, Wärmeleitung und Diffusion in Gasmischungen*. I. Vf. stellt die Abhängigkeit einiger Zustandsgrößen bzw. Eigg. idealer Gase von ihrer D., Mischungsverhältnis u. Temp. tabellar. zusammen (Druck p , Molarwärme C_p , Reibung η , Wärmeleitung, Diffusionskonstante D , Geschwindigkeitskonstante von chem. Rkk. k) u. weist darauf hin, daß die Temp.-Funktion aller dieser Stoffkonstanten vorwiegend durch voraussichtlich quantentheoret. faßbare Exponentialfunktionen gegeben ist. Da nun, wie experimentell erwiesen, die Geschwindigkeitskonstante k chem. Gasrkk. vom Mischungsverhältnis nicht abhängt, sondern trotz der zu vermutenden komplizierenden Einflüsse selektiver chem. Anziehungen nach Aussonderung jener quantentheoret. begründeten u. als Wahrscheinlichkeitsfaktor in Erscheinung tretenden Exponentialfunktion auf einfache gaskinet. Größen zurückzuführen ist, kommt Vf. zu dem Schluß, daß auch die anderen 3 kinet. Konstanten der Reibung, Wärmeleitung u. Diffusion idealer Gase nach Aussonderung jenes Wahrscheinlichkeitsfaktors im Gegensatz zu der üblichen verwickelten Bearbeitung ganz einfach formulierbaren Gesetzen gehorchen müssen, welche analog den Geschwindigkeitskonstanten der Gasrkk. gastheoret. Mittelwerte enthalten u. durch vorherrschende Benutzung der Stoßzahlen gekennzeichnet sind. Vf. geht hierauf dazu über, die Gleichgewichte bzw. „Endzustände“ in einer reibenden Schicht nach Ausscheiden des den Temp.-Einfluß angehenden Exponentialfaktors in der Weise zu berechnen, daß die in einer senkrecht zur Transportrichtung der Bewegungsgröße orientierten Elementarschicht, deren Dicke gleich der mittleren Weglänge der Gasmoll. unter den betrachteten Bedingungen ist, maximale Schnelligkeit der Ausgleichung des Anfangsgefälles der Bewegungsgrößen auf Grund einfacher Überlegungen gaskinet. abgeleitet wird. Die Durchrechnung, deren Einzelheiten in der Originalabhandlung näher diskutiert sind, ergibt, daß die Behandlung des Reibungsvorgangs nach Art eines bimolekularen, durch Stöße bewerkstelligten „Reaktionsmechanismus“ auf die größenordnungsmäßig sowie dimensionell richtigen Werte für den Reibungskoeffizienten η führt: Die infolge der Annahme von Zweierstößen als Transportvermittlern der Bewegungsgröße eingehende Abhängigkeit der Reibungsgröße vom Druckquadrat fällt infolge des Einsetzens der vom Druck ebenfalls abhängigen mittleren Weglänge als Divisor in quadrat. Form aus dem Ansatz heraus. Nur bei der Berechnung des für *Gasgemische* gültigen Reibungskoeffizienten tritt diese „verborgene Bimolekularität“ des Mechanismus der Gasreibung formelmäßig in Erscheinung. Es ergibt sich somit ein „Massenwirkungsgesetz“ der Gasreibung, welches erkennen läßt, daß diese ein aus Zweierkk. zusammengesetzter u. infolge eben dieser Zusammengesetztheit nur „relativ bimolekularer“ oder „kryptobimolekularer“ Vorgang ist. (Ann. der Physik [4] 82. 227—31. Heidelberg, Physikal.-chem. Inst. der Univ.) FRANKENBURGER.

Ettore Cardoso, *Neuer Apparat zur Reinigung und zur Messung der Dampfspannungen von Gasen*. Anwendung auf die Gase H_2S , $(CH_3)_2O$ und SO_2 . Durch den ausführlich beschriebenen App. versucht Vf. das thermodynam. Kriterium zu realisieren, wonach ein Gas dann rein ist, wenn es sich bei zwei konstanten Temp. bzw. bei einer — vorausgesetzt, daß es sich um keinen GIBBS-KONOWALOWSchen Indifferenzpunkt handelt — unter unveränderlichem Druck vollständig verflüssigen

läßt. Zur *Reinigung* von den niedriger sd. Bestandteilen wird das Gas unter 2—3 at Druck verflüssigt, der Druck in der Apparatur so oft etwas reduziert, bis eine weitere Red. des Druckes ohne Einfluß auf die Tension des Gases ist: Ende der Verflüssigung. Darauf nimmt man abwechselnd Verdampfung u. Verflüssigung vor, bis der Dampfdruck der Anfangs- u. Endprodd. der Verdampfung der gleiche ist. — Die Anwendung des neuen App. auf H_2S u. $(CH_3)_2O$ zeigt, daß mit jeder neuen Operation der Reinheitsgrad zunimmt. Vf. bestimmt den *Dampfdruck* von SO_2 bei 0° zu $1161,2 \pm 0,5$ mm, d. h. 1,5279 at, in guter Übereinstimmung mit dem von REGNAULT ermittelten Wert von 1,53 at. (Journ. de Chim. physique **23**. 829—40. 1926.) EISNER.

Ettore Cardoso und **Ugo Fiorentino**, *Experimentaluntersuchungen über einige thermische Eigenschaften der Gase*. III. *Kritische Daten und Dampfspannungen von SO_2* . (II. vgl. Journ. de Chim. physique **20**. 347; C. 1924. I. 142.) Unter Anwendung eines neuen App. zur Reinigung von Gasen (vgl. vorst. Ref.) erhalten Vff. für den *krit. Druck* von SO_2 $77,79 \pm 0,05$ at, für die *krit. Temp.* $157,50 \pm 0,05^\circ$. Die von ihnen bestimmten *Dampfspannungen* von SO_2 zeigen besonders bei tiefen Temp. gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Autoren. Die geringfügigen Abweichungen bei hohen Temp. werden darauf zurückgeführt, daß die von den anderen Forschern benutzten Gase noch Spuren von Verunreinigungen enthielten. (Journ. de Chim. physique **23**. 841—47. 1926. Neapel, Univ.) EISNER.

W. R. Harrison und **E. P. Perman**, *Dampfdruck und Verdünnungswärme von wäßrigen Lösungen*. II. (I. vgl. Trans. Faraday Soc. **22**. 1: C. 1926. II. 716.) Vff. messen die Dampfdrucke von verschiedenen konz. wss. Lsgg. (0% -Sättigung) von KCl u. $CaCl_2$ in der von PERMAN u. SAUNDERS (Trans. Faraday Soc. **19**. 112; C. 1923. III. 1556) angegebenen Apparatur bei Temp. von $40, 50, 60, 70, 80^\circ$. Die Vers.-Ergebnisse graph. aufgetragen (Abszisse-Konz., Ordinate = Druck) ergeben eine doppelte Biegung der Kurve. Vff. erklären den Effekt durch die Annahme, daß dieser bei hohen Konz. durch Abnahme der Ionisation, der Hydratation oder durch beides hervorgerufen würde. Zur Messung der Verdünnungswärme wird ein besonderer App. konstruiert, bei dem die entwickelte Wärmemenge elektr. gemessen wird. Die Messungen erfolgen bei denselben Temp. wie bei den Dampfdruckbest. $CaCl_2$ besitzt eine negative Verdünnungswärme, die mit der Temp. ansteigt. KCl besitzt bei 40° eine sehr geringe positive Verdünnungswärme, die bei 70° ihr Vorzeichen wechselt. Vff. finden eine gute Übereinstimmung mit den aus der KIRCHHOFFSchen Formel in der Abänderung von PORTER berechneten Werten. (Trans. Faraday Soc. **23**. 1—22.) BENJAMIN.

A₃. Kolloidchemie. Capillarchemie.

H. Freundlich und **M. Aschenbrenner**, *Über die lyotropen Eigenschaften des Fluorions*. Vff. haben nachgewiesen, daß das F' in der Folge der Halogenionen an dem einen Ende der lyotropen (HOFMEISTERSchen) Ionenreihe steht, einer starken Hydratation entsprechend. Ihm am meisten entgegengesetzt ist also das Rhodanion. Der Nachweis wurde geführt, 1. durch die Löslichkeitsbeeinflussung von *Phenylthioharnstoff* durch Zusatz von KF oder NaF . Die Löslichkeitserniedrigung ist größer als die durch Cl' hervorgerufene. 2. Durch die Beeinflussung der Oberflächenspannung W -Luft u. des Oberflächenpotentials an der Oberfläche W -Luft. 3. Durch die Einw. des F' auf die Sol-Gelumwandlung der *Gelatine*, deren Gelbildung stark begünstigt wird. Bei der weiter erfolgten Bestimmung der Koagulationswerte eines Fe_2O_3 u. CuO -Sols durch F' zeigte sich, daß bei dem etwas hydrophilen Fe_2O_3 -Sol, gewonnen durch Hydrolyse von $FeCl_3$, F' auffallend stark koagulierend wirkt, während es bei dem stark hydrophoben CuO -Sol ein wenig schwächer flockt als das Cl' . Mit der Annahme der Vff. über die Stellung des F' in der HOFMEISTERSchen Reihe steht auch der Wert der Hydratationswärme des F' gegenüber den anderen Halogenionen im Einklang.

(Kolloid-Ztschr. 41. 35—40. Kaiser Wilhelm-Inst. f. physikal. Chem. Berlin-Dahlem.)

WURSTER.

E. Ungerer, *Weiterer Beitrag zur Klärung der Bildung von Schichten in Tontrübungen*. In Ergänzung früherer Verss. (vgl. Kolloidchem. Beihefte 14. 63; C. 1922. II. 256) hat Vf. gefunden, daß einzelne Schichten von 0,5%_{ig}. Tonsuspensionen im elektr. Felde mit derselben Geschwindigkeit wandern, daß die Teilchenzahl in Zylindern stetig von oben nach unten wächst u. daß in mit HCl gereinigten Tonsuspensionen Schichtenbildung eintritt. Diese Ergebnisse beweisen, daß die in verdünnten Tonsuspensionen auftretenden Trübungsschichtungen keine Koagulationserscheinungen sind, sondern durch die Größe u. Schwere der nach dem STOKESchen Gesetz fallenden Teilchen bedingt sind. (Kolloid-Ztschr. 41. 51—54. Breslau, Agrikulturchem. Inst. Univ.)

WURSTER.

A. Steigmann, *Sichtbare und latente Differenzierungen in makroskopisch homogenen Suspensionen*. Eine schon früher (vgl. Kolloid-Ztschr. 27. 250; C. 1921. I. 205) gefundene Differenzierung bei der Red. von Ag-Salzen zeigt sich besonders deutlich bei der Red. gelatinehaltiger Ag-Na₂S₂O₃-Komplexsalzlgg. u. ammoniakal. AgBr-Suspensionen. Die Differenzierung der AgBr-Suspensionen geht bei gedämpftem Licht langsam, bei Tageslicht sehr rasch vor sich. Die Erscheinungen der Differenzierung der anfangs homogenen Trübung werden beschrieben. (Kolloid-Ztschr. 41. 88. 1926. Heidelberg.)

WURSTER.

S. Utzino, *Über die Darstellung verschieden gefärbter Goldsole durch biologische Flüssigkeiten*. Vf. stellte aus AuCl₃ Goldsole mit Hilfe von biolog. Flüssigkeiten des menschlichen Organismus her. Speichel, Serum, liquor cerebrospinalis, u. Urin ergaben Au-Sole von leuchtend roter Farbe u. hoher Stabilität. Verss. mit dialysiertem Speichel ergaben blau oder grün gefärbte Sole, liquor cerebrospinalis ergibt mit K₂CO₃-Lsg. blaue Sole; nicht dialysierter Urin gibt mit wenig K₂CO₃ violette, mit viel K₂CO₃ rote Sole. (Kolloid-Ztschr. 41. 28—35. 1926. Kioto.)

WURSTER.

A. Gutbier und **H. Brintzinger**, *Über den Einfluß hydrophiler Kolloide auf den Farbumschlag von Indicatoren*. Vff. untersuchten die Frage der Störung u. Beeinflussung von Neutralisationsanalysen durch hydrophile Kolloide. Sie verwendeten zu den Verss. Phenolphthalein, Rosolsäure, Azolithmin, Neutralrot, Alizarin, Kongorot, Methylorange u. als Kolloide Dextrin, Gelatine u. Gummi arabicum. Die Kolloide wurden in Mengen von 0—4,5% zugesetzt. Je nach der Art des Indicators u. Kolloids tritt bei der Neutralisation von 1/10-n. NaOH mit 1/10-n. HCl der Farbumschlag zu früh oder verzögert ein. Die Ausführung potentiometr. Titrationen ergab eine Annäherung der Neutralisationskurven an die schwacher Elektrolyte, z. B. CH₃COOH u. NH₄OH. Die Veränderung des Umschlagpunktes ist bedingt durch die Verringerung der [H⁺] bzw. [OH⁻] der Lsg., also der Pufferwrkg. des hydrophilen Kolloids u. einer bei manchen Indicatoren auftretenden Schutzwrgk. gegenüber einer Verringerung des Dispersitätsgrades. Die Versuchsergebnisse sind in Kurven wiedergegeben. (Kolloid-Ztschr. 41. 1—6. Jena, Chem. Inst. d. Univ.)

WURSTER.

A. Janek und **Br. Jirgensons**, *Einfluß der Alkohole auf die Koagulation von dispersoiden Lösungen*. Vff. untersuchten den Einfluß des CH₃OH, A., Propyl- u. Isobutylalkohols auf die Elektrolytkoagulation dialysierter dispersoider Lsgg. von Fe₂O₃ (0,15% Fe₂O₃), Ag (reduziert mit Tannin), w. As₂S₃ (aus As₂O₃ + H₂S), wobei die Konz. des betreffenden Alkohols im Dispersionsmittel innerhalb großer Intervalle progressiv geändert wurde. Die Wirkung ist teils sensibilisierend, teils stabilisierend. Werden die Sole mit NaCl koagulierte, so wirken die 4 Alkohole bei relativ kleiner Konz. im Dispersionsmittel sensibilisierend, wobei bei Ag u. As₂S₃-Sol diese Wrkg. mit dem Mol.-Gew. der Alkohole wächst. Bei höheren Konz. tritt stabilisierende Wrkg. ein. Am deutlichsten wirken A., Propyl- u. Isobutylalkohol stabilisierend bei der Koagulation von As₂S₃-Sol durch BaCl₂, während CH₃OH in diesem Fall sensibilisierend wirkt.

Bei den anderen Alkoholen wächst die stabilisierende Wrkg. mit dem Mol.-Gew. Bei sehr hohen Konz. der Alkohole wirkt nur noch Propylalkohol stabilisierend, A. dagegen wieder sensibilisierend. (Kolloid-Ztschr. 41. 40—46. Riga, Dispersoidolog. Lab. Univ.)

WURSTER.

R. Willheim, *Zur Frage der Eiweißkörper mit Bence-Jonesscher Reaktion. Zugleich ein Beitrag zum Problem der Reversibilität der Hitzegerinnung.* Das BENCE-JONESsche Protein (das bei 60° koaguliert u. bei 100° wieder in Lsg. geht) ist auf Grund der Best. des Tryptophangehalts u. der Hydrolysenprodd. nach VAN SLYKE nicht als ein chem. Individuum anzusehen. Durch wiederholtes Erhitzen u. Abkühlen wurde eine kältestabile Umwandlungsform erhalten, die durch CO₂ u. andere verd. Säuren wieder reversibel koagulierbar wird. Die Hitzelsg. dieser kältestabilen Verb. wird auf einen in der Siedehitze vermehrten Ionisationszustand der Eiweißkörper zurückgeführt. Dieser tritt auch bei anderen Proteinen auf, indem Eiweißkoagulate (besonders von Serumalbumin u. -pseudoglobulin) beim Erhitzen ihrer Lsgg. mit KSCN, Alkali-Bezoat, -Salizylat u. -Phthalat ebenfalls nicht ausflocken. Die Hitzekoagulation tritt nach Wegdialyse dieser Salze wieder auf. Danach scheint zwischen den Eiweißkörpern mit BENCE-JONESscher Rk. u. den gewöhnlichen Eiweißkörpern nur ein gradueller Unterschied zu bestehen. (Biochem. Ztschr. 180. 231—46. Wien.) LOH.

A. Janek und Br. Jirgensons, *Sensibilisierende und stabilisierende Wirkung der Haut auf kolloide Lösungen.* Es wurde der Einfluß der „lebenden“ Haut mit ihren Ausscheidungen auf die Stabilität verschiedener kolloider Lsgg. untersucht. Die „Hautlsg.“ (mit starkem Tyndalleffekt) wurde durch 3 Min. langes Aneinanderreiben rein-gewaschener Finger in 30 cem dest. W. erhalten. Geprüft wurde die Hautlsg. selbst, ihr (opt. leeres) Ultrafiltrat u. der nicht ultrafiltrierbare Rückstand. Danach wirkt der nicht kolloide, molekular-disperse Teil der Hautlsg. auf *Eisenhydroxydsol*, *Silbersol* u. *Arsentrisulfidsol* sensibilisierend, dagegen der kolloide Teil nur auf das Fe(OH)₃-Sol sensibilisierend, auf das Ag- u. das As₂S₃-Sol stabilisierend. (Biochem. Ztschr. 180. 193—200. Riga, Dispersoidol. Lab., Univ.)

LOHMANN.

H. Freundlich und L. Farmer Loeb, *Harnsaures Natrium als Kolloidelektrolyt.* Der Gehalt biolog. Fl. (Serum) an Na-Urat, der größer ist als seiner Löslichkeit entspricht, beruht darauf, daß sich das Na-Urat als Kolloidelektrolyt verhält. Diese Deutung ergibt sich aus der verhältnismäßig hohen Leitfähigkeit der Na-Uratlsgg., dem Verh. der alkalisierten u. nachträglich teilweise bzw. vollständig neutralisierten Lsgg., wodurch die Veränderungen nicht mehr rückgängig gemacht werden können. Nach Erhitzen (u. Wiederabkühlen) ist die Leitfähigkeit von Uratlsgg. wesentlich erhöht; trübe Uratlsgg. werden dabei klar u. bleiben klar, eine hydrolyt. Spaltung findet dabei nicht statt. Die Kurven der mol. Leitfähigkeit ganz reiner Uratlsgg. zeigen im Gegensatz zu einem echten Elektrolyten einen unregelmäßigen Verlauf. Nach den MC BAINschen Unterss. über die Kolloidelektrolyte sind in Na-Uratlsgg. also nebeneinander Na-Ionen, Urationen, undissoziiertes nicht kolloides Na-Urat, neutrales Uratkolloid u. Kolloidionen des Urats anzunehmen. — Die Verss. wurden hauptsächlich mit 0,005-m. Uratlsgg. durchgeführt. (Biochem. Ztschr. 180. 141 bis 155. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. physikal. Chem. u. Elektrochem., u. Berlin, Univ.)

LOHMANN.

E. J. Bigwood, *Über die Permeabilität von Calciumchlorid in Gelatine-Gel. Die selektive Permeabilität in Abwesenheit von Membranen.* Es wird die Elektrolytverteilung in einem System mit den beiden wss., nicht mischbaren Phasen Gelatine-Gel u. CaCl₂-Lsg. (¹/₁₀₀-n.) bei 15° u. verschiedener [H⁺] untersucht. Bei gleichen Außenbedingungen hing die Verteilung des Cl⁻ u. des Ca⁺⁺ innerhalb u. außerhalb des Gels ausschließlich von der [H⁺] ab. Unterhalb des isoelekt. Punktes der Gelatine ist diese für Cl⁻ durchlässiger als für Ca⁺⁺ (untersucht bei p_H = 3), oberhalb (p_H = 6,3) umgekehrt für Ca⁺⁺ durchlässiger, im isoelekt. Punkte (p_H = 4,7) annähernd für beide Ionen gleich durch-

lässig. Diese selektive Durchlässigkeit ist also unabhängig von der spezif. Wrkg. einer Membran; sie wird von anderen Ionen, wie Na', CH₃COO', NO₃', PO₄'''' nicht beeinflusst. (C. r. soc. de biologie 96. 131—35.) LOHMANN.

E. J. Bigwood, *Über die Permeabilität von Calciumchlorid in Gelatine-Gel. Der Charakter der selektiven Permeabilität in Abwesenheit von Membranen.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Verteilung der Ionen innerhalb u. außerhalb des Gelatine-Gels entspricht dem DONNAN'schen Gleichgewicht. Die Ergebnisse zeigten ferner, daß es sich nicht um die Wrkg. eines physikochem. Films im Sinne CHAMBERS (vgl. Journ. Gen. Physiol. 8. 369; C. 1926. II. 38) handeln kann, da die Verteilung der Ionen innerhalb des g a n z e n (5 cm dicken) Gelatinegelwürfels die gleiche war. Oberhalb des isoelekt. Punktes der Gelatine scheint sich nach dem Schema LOEBS ein Ca-Gelatinat zu bilden, in dem weniger Chlorid enthalten ist als in der Außenfl., unterhalb dieses Punktes entsprechend ein Gelatinechlorid. Im isoelekt. Punkt scheint sich die Gelatine nicht mit CaCl₂ zu verbinden; hier ist innerhalb u. außerhalb des Gels die CaCl₂-Konz. die gleiche. (C. r. soc. de biologie 96. 136—38. Brüssel, Solvay Inst. f. Physiol.) LOH.

Hans Bohn, *Die Adsorption von Wasserstoff- und Hydroxylion an Tierkohle. I. Mitt. Über den isoelektrischen Punkt der Tierkohle.* Im Gegensatz zu SILBERSTEIN (Biochem. Ztschr. 128. 534; C. 1922. IV. 112) fand Vf., daß die [H'] von Phosphatpufferlsgg. durch Behandeln mit Tierkohle deutlich geändert wird, daß die Größe der Änderung der aktuellen Rk. abhängig ist von der Pufferungsgröße der Versuchslsg. u. der Lage des isoelekt. Punktes (I. P.) der angewandten Kohle. Es wurden mehrere Kohlesorten untersucht u. der I. P. ermittelt durch Feststellung des p_H jener Phosphatpufferlsg., die nach Behandlung mit Kohle ihr p_H nicht ändert. Da mehrere Faktoren die Lage des I. P. der Tierkohle beeinflussen können, ist für den I. P. ein einheitlicher Wert nicht anzunehmen. Ferner wird die Lage des I. P. beeinflusst durch die der Kohle anhaftenden Verunreinigungen, was aus Leitfähigkeitsmessungen von reinstem, mit verschiedenen Kohlemengen geschütteltem Leitfähigkeitswasser festgestellt wurde. Die Adsorption von H- u. OH-Ion an Tierkohle ließ sich durch eine typ. Adsorptionsisotherme veranschaulichen. (Biochem. Ztschr. 178. 119—38. 1926. Jena, Univ.) SITTING.

Georg Weissenberger und Stefan Fränkel, *Über die Adsorption an Kohle aus zähflüssigen Medien.* III. Mitt. (II. vgl. Monatshefte f. Chemie 46. 679; C. 1926. II. 870.) Vff. untersuchten nach der früher beschriebenen Arbeitsmethode die Totaladsorption in dem System: Adsorptiv Jod, Medium Glycerin, Adsorbens Kohle. Es wurden 3 Adsorptionskohlen Sorboid I., Sorboid II. u. Carboraffin verwendet. Zur Best. der Totaladsorptionswerte wurde nach der Methode von LOCKEMANN u. PAUCKE (Ztschr. f. Chem. u. Ind. der Kolloide 8. 273; C. 1911. II. 417) verfahren. Die Formel dieser Autoren für die Totaladsorption ist nach den Verss. der Vff. auch in hochviscosen Medien anwendbar. Zum Studium des Zusammenhangs der Adsorptions- u. Totaladsorptionskurve wurden noch Verss. in wss. Lsg. durchgeführt. Als Adsorbentien kamen Norit, Blutkohle, geschlämmter Kaolin u. roter Bolus, als Adsorptiva Chrysoidin u. Molybdänblau zur Verwendung. Die Verss. ergaben, daß der von LOCKEMANN u. PAUCKE (l. c.) abgeleitete Zusammenhang der Formel $m_x = K \cdot y^p$ (wo m_x = die Menge Adsorbens darstellt, die gerade noch totale Adsorption in einem bestimmten Volumen einer Lsg. der Konz. y bewirkt u. y = Anfangskonz. der Lsg. vor der Adsorption) mit der Adsorptionsisothermen nicht zutrifft. Denn auch bei „Total“adsorption bleibt ein Teil des Adsorptivs unadsorbiert in der Lsg. Die obige Formel hat nur empir. Bedeutung; die bekannten Adsorptionsgleichungen können nicht zur Berechnung der zur „totalen“ Adsorption erforderlichen Adsorbensmengen verwendet werden. Vff. beschreiben anhangsweise noch eine Titrationsmethode von Farbstoffen mit KMnO₄ in schwefelsaurer, h. Lsg. bei einer Fehlergrenze von $\pm 1,2\%$. (Kolloid-Ztschr. 41. 14 bis 27. 1926. Berlin.) WURSTER.

H. Rowe, *Adsorption von Kohlendioxyd durch aktivierte Cocosnußkohle*. (Vgl. Philos. Magazine 1. 1042; C. 1926. II. 1518.) Die Adsorption von CO₂ strebt bei niedrigem Druck ($2 \cdot 10^{-1}$ bis $1,5 \cdot 10^{-2}$ mm Hg) sehr langsam dem Gleichgewicht zu. Die Aufnahme geht zu Anfang schnell, nimmt aber sehr schnell an Geschwindigkeit ab. (London, Edinburgh u. Dublin philosoph. mag. a. journ. of science 1. 659—70. 1926; Ber. ges. Physiol. 37. 256. Ref. ZISCH.) OPPENHEIMER.

R. Haller, *Beiträge zur Kenntnis der Färbung des Stärkekorns*. Vf. hat die Färbung von Kartoffelstärke mit Indigo, Berlinerblau, Methylviolett, Methylenblau, Cassiusschem Goldpurpur u. Goldchloridlsg. untersucht u. hat gefunden, daß in allen diesen Fällen die Ablagerung des Pigmentes nur an der Oberfläche des Korns erfolgt. Bei der Unters. wurde meist Ca(NO₃)₂ als Quellungsmittel benutzt. Die Quellung von Jodstärke mit Ca(NO₃)₂, NaJ, CaCl₂, H₂SO₄, NaOCl, HCl wurde untersucht u. eine blaue Färbung an der Peripherie des Korns bei farblosen Inhaltmassen festgestellt. Die Herst. u. Unters. von Jodstärken unter verschiedenen Bedingungen (mit w. Jodlsg., mit jodhaltiger KJ-Lsg., mit jodhaltiger HJO₃) führen Vf. zu der Auffassung, daß die Färbung des Stärkekorns auf reinen Adsorptionsvorgängen beruht, die denen an die Seite zu stellen sind, die die Färbung der Baumwollfaser in organ. u. anorgan. Pigmenten verursachen. (Kolloid-Ztschr. 41. 81—87. 1926. Großenhain.) WURSTER.

Karl Schultze, *Capillarität und Verdrängung*. Vf. beschreibt das Verh. mehrerer nicht mischbarer Fll., z. B. PAe. u. W. in Capillaren verschiedenster Form u. Querschnitte mit genauer Angabe der Versuchsbedingungen. Es treten Verdrängungsercheinungen auf, die im allgemeinen der Benetzungsfähigkeit der Fll. entgegengesetzt sind. Die Verss. gaben in Capillaren aus Glas u. Agar dieselben Resultate. (Kolloid-Ztschr. 41. 6—11. Hamburg, Hygien. Staatsinst.) WURSTER.

E. Hatschek, *Eine graphische Methode zur Konstruktion der Viscositäts-Schergefällekurven*. In Fortsetzung einer früheren Arbeit (vgl. Kolloid-Ztschr. 39. 300; C. 1926. II. 2396) fand Vf., daß sich aus der mit Hilfe des SCHWEDOFFSchen App. aufgenommenen δ - ω -Kurve durch ein rein graph. Verf. eine Viscositäts-Winkelgeschwindigkeitskurve ableiten läßt. Die Kurve zeigt den bekannten Verlauf, nämlich starken u. anscheinend asymptot. Anstieg der Viscosität mit abnehmender Winkelgeschwindigkeit. Die Kurve wurde mit einem Quecksilbersulfosalicylsäuresol aufgenommen. Eine aus den gegebenen Elementen konstruierte Ablenkungs-Winkelgeschwindigkeitskurve zeigt parabol. Verlauf, d. h. für $\omega = 0$ wird auch $\delta = 0$. (Kolloid-Ztschr. 41. 11—14. 1926. London.) WURSTER.

D. N. Chakravarti und **N. R. Dhar**, *Viscositätsmessungen an einigen Solen in Gegenwart von Elektrolyten*. (Vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 152. 393. 399; C. 1926. II. 359.) Vff. untersuchen die Viscosität von Solen von Cr(OH)₃, Dammarharz, Gummigutt, Ferriarsenat, Stannihydroxyd, Kongorot (dialysiert u. undialysiert), Nilblau (dialysiert u. undialysiert) u. Thioflavin in Ggw. u. Abwesenheit von Elektrolyten. In jedem Falle wird bei geringem Elektrolytzusatz eine Abnahme der Zähigkeit, bei höherer Elektrolytkonz. eine Zunahme der Viscosität gefunden. Über die Erklärung der Befunde vgl. l. c. Bei Solen von Gelatine u. Albumin wird die Oberflächenspannung um so geringer gefunden, je größer die Viscosität ist. Vff. erwarten, daß die Oberflächenspannung hydrophober Kolloide durch Zusatz geringer Mengen Elektrolyte zunimmt. (Journ. Physical Chem. 30. 1646—59. 1926. Allahabad [Indien], Univ.) JOS.

Takayoshi Mukoyama, *Zur Kolloidchemie der Viscoselösungen*. I. Die Geschwindigkeitsfunktion der Viscosität. Vf. hat druckviscosimetr. Messungen mit dem Druckviscosimeter von Wo. OSTWALD u. AUERBACH (vgl. S. 1617) an Glycerin ausgeführt. Die Kurven verlaufen entsprechend dem HAGEN-POISEUILLESchen Gesetz. Die gef. Werte stehen in guter Beziehung zu bekannten in LANDOLT-BÖRNSTEIN angeführten Viscositätswerten von Glycerin anderer Konz. Der berechnete Absolut-

wert der Viscosität zeigt gute Konstanz. Mit der gleichen Versuchsanordnung wurden Viscoselsgg. verschiedenen Alters (1—14 Tage), hergestellt aus Alkalicellulose u. CS_2 , gemessen. Sie zeigen alle „Strukturviscosität“. Bei mittlerer Reife tritt „Struktur-turbulenz“ in Erscheinung. Der absol. Wert der krit. Geschwindigkeit dieser Struktur-turbulenz nimmt mit steigendem Alter der Lsgg. ab. Versuchsdaten sind ausführlich im Original wiedergegeben. (Kolloid-Ztschr. 41. 62—71. Leipzig, Physikal.-chem. Inst. Univ.)

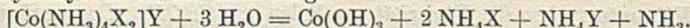
WURSTER.

B. Anorganische Chemie.

Picon, *Einwirkung hoher Temperaturen auf einige Metallsulfide*. Untersucht wurden die Sulfide des Fe, Mn u. Cr, welche aus den Oxyden u. H_2S bei 900° dargestellt waren. Diese hatten die Zus. FeS , MnS , während das Sulfid des Cr auf 1 Atom Cr 1,35 Atome S enthielt. Die therm. Zers. wurde im Vakuum untersucht u. zwar dissoziiert das FeS in seine Elemente. Die Zers. beginnt bei 1100° . Bei 1200° enthält das Reaktionsprod. nur noch 0,2 Atome S, um bei 1600° vollständig zersetzt zu sein. Das Metall sättigt sich dann mit C. Zur Unters., ob der C etwa Einfluß auf die Entfernung des S hat, wurden in einem Quarzgefäß bei 1150° Proben mit u. ohne Graphit erhitzt, welche die gleichen Ergebnisse zeigten. Das MnS verflüchtigt sich bei 1375° ohne Zers. Es kondensiert sich wieder, nachdem es bei 1500 — 1750° 13—14% Graphit gelöst hat. Die verflüchtigte Substanz bildet kub. Krystalle u. hat nach Abzug des C die Zus. MnS . Das Chromsulfid beginnt sich bei 1350° zu zersetzen. Beim Erhitzen auf 1400° während 3 Stdn. enthält es noch 1,04 Atome S, bei 1500° nur noch 0,20. Wird es rasch auf 1500° erhitzt, so schmilzt es u. enthält dann noch 1,06 Atome S. Diese Temp. ist also der F. des CrS . Das Schmelzprod. ist kristallisiert u. löst keinen Graphit, enthält dafür Spuren von Carbid. Die untersuchten Sulfide sind beim Erhitzen im Vakuum in Ggw. von Graphit viel beständiger als die Oxyde. (C. r. d. l'Acad. des sciences 184. 98—99.)

ENSZLIN.

Robert Schwarz und **Karl Tede**, *Über die Photochemie der Komplexverbindungen* II. (I. vgl. SCHWARZ u. WEISS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 746; C. 1925. II. 7.) Vff. haben die Frage gestellt, welchen Einfluß verschiedenartige Säureradikale in sonst gleichgebauten Komplexkernen ausüben. Demgemäß wurde je eine Reihe vom Typus $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{++}$ u. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2]^{+}$ auf ihr photochem. Verh. in wss. Lsg. untersucht. Ferner wurden zum Vergleich einige *Aquoammine* u. einige *Ammoniakate des Cr* herangezogen, u. die beiden stereoisomeren Formen des *Tetrammindisulfitokobaltisalz*, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_3)_2]\text{NH}_4$ geprüft, um die Frage nach dem Einfluß der ster. Anordnung der Liganden zu verfolgen. — Ganz allgemein besteht die photochem. Zers. in wss. Lsg. in einer Hydrolyse nach der Gleichung:

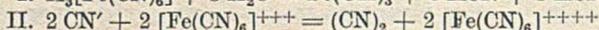
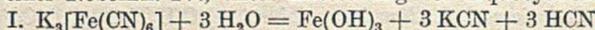


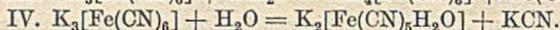
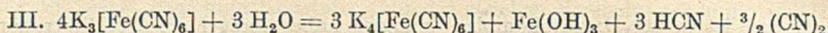
Die mit dieser Spaltung Hand in Hand gehende Änderung der Leitfähigkeit bietet die Möglichkeit, den Vorgang quantitativ messend zu verfolgen. Bei den stabilsten Komplexen ist die Hydrolyse eine ausgesprochene Lichtrk., bei den instabilsten verläuft sie schon im Dunklen, dazwischen liegen Salze, deren Zers. durch Bestrahlung mehr oder weniger beschleunigt wird. — Die Berechnung der Geschwindigkeitskonstante zeigt, daß die Rk. eine solche erster Ordnung ist. Ihre Größe u. der anschaulichere Zersetzungsgrad nach z. B. 60 Min. bietet den Maßstab für einen Vergleich der relativen Stabilität. — Aus den bei den *Diacidotetramminkobaltisalzen*, u. zwar dem *Carbonatochlorid*, *Carbonatosulfat*, *Oxalatochlorid*, *Dinitrochlorid* (*cis*, *Flaveo* u. *trans*, *Croceo*), *trans-Dibromobromid*, *trans-Dichlorochlorid* u. *Sulfatosulfat* erhaltenen Resultaten läßt sich die Gesetzmäßigkeit ableiten: Die Stabilität der Komplexkerne fällt mit zunehmender Elektroaffinität des koordinativ gebundenen Anions. In der Folge $\text{CO}_3'' > \text{C}_2\text{O}_4'' > \text{NO}_2' > \text{Br}' > \text{Cl}' > \text{SO}_4''$ ist eine kleine wohl auf räumlichen Bau zurückzuführende Unstimmigkeit, insofern, als die salpetrige Säure eine etwas schwächere Säure als die

Oxalsäure ist u. der Oxalato-komplex demnach unbeständiger als der Dinitrokomplex sein sollte. — Aus der bei den *Acidopentamminkobaltisalzen*, dem *Carbonatnitrat*, *Oxalatosulfat*, *Sulfitonitrat*, *Nitrochlorid*, *Chlorochlorid*, *Nitratnitrat* u. *Sulfatosulfat* erhaltenen Resultaten ergibt sich für die Beständigkeit der Komplexkerne die Reihenfolge: $\text{CO}_3 > \text{Cl} > \text{C}_2\text{O}_4 > \text{SO}_3 > \text{NO}_2 > \text{NO}_3 = \text{SO}_4$; sie geht also den gleichen Gang wie in der Tetramminreihe, nur das Chlorosalz fällt völlig aus der Reihe aus, was dadurch zu erklären ist, daß das Cl^- -Ion das einzige Ion der Reihe ist, das nicht selbst komplexen Charakter besitzt, daß es ein vergleichsweise sehr kleines Vol. hat u. daher in eine exzeptionelle Stellung zum Zentralatom des Kerns zu treten vermag. — Bei der Unters. von reinen u. gemischten Aqualosalzen ergab sich, daß der Eintritt von W. in den Kern diesen labiler u. der hydrolyt. Aufspaltung zugänglicher macht. Während das Hexammin- u. das Aquopentamminkobaltchlorid so stabil sind, daß sie bei Bestrahlung nach 60 Min. noch 0% Zers. zeigen, steigt der Wert beim Diaquotetramminsalz auf 14,5 u. beim Triaquotetramminsalz auf ca. 50%. — Unters. an *Chromiaken* (*Hexamminchlorid*, *Chloropentammin*, *Nitropentammin*) zeigten, daß sie entsprechend der geringeren Beständigkeit der Komplexverb. der Cr als der des Co auch eine geringere photochem. Beständigkeit hatten; die Ausnahmestellung der Chlorverb. tritt auch hier in Erscheinung. — Da bei der photochem. Zers. die cis-Form unbeständiger als die trans-Form ist, kann man bei Konfigurationsbest., wo diese direkt nicht möglich sind, eine Entscheidung auf Grund des photochem. Verh. treffen. Bei dem *Disulfitetetramminkobaltiatkomplex* $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_3)_2]\text{NH}_4$ ergab sich hiernach in Übereinstimmung mit HOFMANN u. JENNY (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 3855 [1901]), für die dunkelbraune, wl. Form die cis-, für die rotbraune, leichter l. die trans-Stellung.

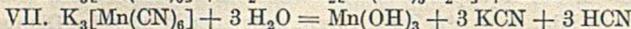
Versuche. Sämtliche Daten beziehen sich auf wss. Lsgg. von 25°; die Belichtung erfolgte in einer Quarzglasuvette unter Verwendung eines Thermostaten mit Uviolglasfenster. — Die Ermittlung des jeweiligen Zers.-Grades erfolgte durch Messung der elektr. Leitfähigkeit. Für jedes Salz wurde auf Grund der Zers.-Gleichung eine Arbeitskurve derart aufgenommen, daß variierte Mischungen von Komplexsalz u. u. Zers.-Prodd. hergestellt u. auf ihr Leitvermögen untersucht wurden. Aus den so gewonnenen Kurven ließ sich dann rückwärts auf Grund der Leitfähigkeit der Versuchslsg. der Zers.-Grad ablesen. — Vff. bestimmten auch die absorbierte Strahlungsenergie, indem sie bei gleichbleibender eingestrahelter Gesamtenergie den nicht absorbierten Teil der gesamten Strahlung durch Photometrierung mittels Bromsilberplatte maßen. Die Auswertung ergab für den Carbonato-, Oxalato-, cis- u. trans-Disulfito-Komplex die gleiche Schwärzung, also prakt. die gleiche Lichtabsorption; beim Dinitrotetramminchlorid ist dagegen die Lichtabsorption geringer. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 60. 63—69.) BUSCH.

Robert Schwarz und Karl Tede, *Über die Photochemie der Komplexverbindungen. III. Die Hexacyanokomplexe des dreiwertigen Eisens, Kobalts, Chroms und Mangans.* (II. vgl. vorst. Ref.) Das *Kaliumferricyanid* gehört zu den wenig lichtempfindlichen Komplexsalzen. Selbst bei Einstrahlung großer Mengen Lichtenergie beträgt der Zers.-Grad nur wenige Prozent. Es bilden sich dabei kolloides $\text{Fe}(\text{OH})_3$, *Ferrocyanium* u. *Dicyan*. Die Best. der H-Ionenkonz. in einer mit CO_2 -freiem W. bereiteten Lsg. ergab, daß nach 3-std. Belichtung eine geringe Verschiebung nach der alkal. Seite hin erfolgt: pH stieg von 6,00 auf 6,33. — Durch die Bldg. von Dicyan wird nach I. u. II. das Auftreten von Ferrocyanium zwanglos erklärt; III. ist die einfachste summar. Gleichung des Gesamtvorganges. Die nach III. zu erwartende Menge Dicyan entsteht innerhalb einer gewissen Fehlergrenze, nicht aber die entsprechende Menge $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Dies u. das Alkalischerwerden der Lsg. bei der Belichtung zwingt zur Annahme einer Nebenrk. IV., unter Entstehung von Aquocyanokomplexen u. KCN.





Die hier stattfindende Oxydation des Cyanions zu Dicyan durch Ferricyankalium ist eine ausgesprochene Lichttrk. — Zur quantitativen Unters. des Rk.-Verlaufes wurde während der Belichtung die Lsg. H_2 geleitet, um das entstehende $(\text{CN})_2$ abfangen zu können. Das vom H_2 -Strom fortgeführte Dicyan wurde in KOH aufgefangen, dabei nach $(\text{CN})_2 + 2\text{KOH} = \text{KCN} + \text{KCN} + \text{H}_2\text{O}$ zers. u. das KCN titriert. — Die Belichtung einer Lsg. von *Kaliumhexacyanocobaltat* führte zu den Rkk. V. u. VI. Die dabei auftretende alkal. Rk. u. die Farbvertiefung der Lsg. erklärt sich durch Bldg. von Pentacyanoverbb.



Das entsprechende *Chromit* verhält sich der Co-Verb. analog: Farbvertiefung u. Auftreten von HCN. — Das *Kaliumhexacyanomanganat* zerfällt schon im Dunkeln nach VII. — Von den 4 Hexacyanosalzen ist also photochem. der Co-Komplex am stabilsten, die anderen schließen sich in der Reihenfolge Cr, Fe, Mn an. — Co u. Cr werden durch die Lichttrk. zu niedrigeren Cyankomplexen, die Fe- u. Mn-Verbb. bis zum Hydroxyd zers. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 60. 69—72. Freiburg i. B., Univ.) BU.

G. Meyer und F. E. C. Scheffer, *Über ein Nickelcarbid*. Ni (aus NiO mit H_2 bei 270° erhalten) bildet mit CO bei Temp. um 250° teilweise ein Carbid nach: $x\text{Ni} + 2\text{CO} = \text{Ni}_x\text{C} + \text{CO}_2$. Mit HCl zersetzt gibt das Gemisch je nach Dauer der CO-Behandlung neben H_2 u. ca. 6% ungesätt. KW-stoffen bis 32% CH_4 . Das Prod. der Rk. zwischen Ni u. CO bei 700° reagiert nicht mehr mit HCl: Ni ist anscheinend vollständig von C umkleidet. Ni_xC zersetzt sich ebenfalls beim Erhitzen bis 700° in Ni u. C. Ni ist offenbar ein guter Katalysator zur Erreichung des stabilsten Gleichgewichts zwischen CO u. H_2 . (Rec. trav. chim. Pays-Bas 46. 1—7. Delft, Techn. Hochsch.) R. K. MÜLLER.

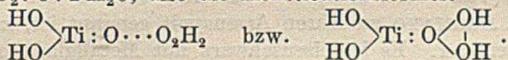
Wilhelm Traube und Werner Wolff, *Über neue komplexe Biuret-Kupfer- und Biuret-Nickel-Verbindungen*. Komplexe, den Rest eines organ. Ammoniumhydroxyds enthaltende Biuret-Cu-Verbb. wurden aus einer, meist mit einem Überschuß an organ. Alkali versetzten u. dann mit Kupferhydroxyd gesätt., wss. Biuretlsg. beim Eindampfen im guten Vakuum über H_2SO_4 bei gewöhnlicher Temp. zur Krystallisation erhalten (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1908; C. 1922. III. 762). — Weiter wurden eine Reihe ein farbloses, metallhaltiges Kation enthaltender komplexer Biuret-Cu-Verbb. u. neuer komplexer Biuret-Ni-Verbb. dargestellt. — Die neuen Komplexverbb. des Biurets sind fast sämtlich wenig haltbar, ziehen an der Luft CO_2 an u. verfärben sich unter Abscheidung von Schwermetallhydroxyd.

Versuche. *Tetramethylammoniumcupribiuret*, $[(\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_2)\text{Cu}][(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2 + 4\text{H}_2\text{O}$; zinnoberrote Prismen; ist analog dem SCHIFFSchen K-Cupribiuret zusammengesetzt; desgleichen die folgenden zwei Verbb. — *Triäthylsulfoniumcupribiuret*, $[(\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_2)\text{Cu}][(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{S}]_2 + 4\text{H}_2\text{O}$; rote Krystalle, aus W.; relativ luftbeständig; l. in A. mit blauerer Farbe. — *Tetraäthylphosphoniumcupribiuret*, $[(\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_2)_2\text{Cu}][(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{P}]_2 + 4\text{H}_2\text{O}$; hellrote Nadeln; l. in wenig W. mit dunkelroter Farbe. — *Guanidoniumcupribiuret*, $[(\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_2)_2\text{Cu}][\text{CH}_6\text{N}_3]_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, rote Nadeln; hat andere Zus. wie die vorstehenden Verbb. — *Cupriguanidinbiuret*, $[\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_2][\text{Cu}(\text{CN}_2\text{H}_5)_2] + \text{H}_2\text{O}$, entsteht aus Biuret u. Guanidin im Verhältnis 1:2 Moll. mit $\text{Cu}(\text{OH})_2$ im Überschuß; blaue Nadeln, unl. in A. Gehört nicht dem Typus des SCHIFFSchen Salzes an u. leitet sich anscheinend von einem *Cupriguanidinhydroxyd* ab. — *Nickeläthylendiamincupribiuret*, $[(\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_2)_2\text{Cu}][\text{Ni}(\text{en})_3] + 4\text{H}_2\text{O}$, rote Krystalle. — *Zinkäthylendiamincupribiuret*, $[(\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_2)_2\text{Cu}][\text{Zn}(\text{en})_3] + 4\text{H}_2\text{O}$, hellrote Nadeln oder rechteckige Platten. — *Cadmiumäthylendiamincupribiuret*, $[(\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_2)_2\text{Cu}][\text{Cd}(\text{en})_3] + 4\text{H}_2\text{O}$, weinrote Krystalle. — *Kobaltäthylendiamincupribiuret*, $[(\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_2)_2\text{Cu}][\text{Co}(\text{en})_3] + 4\text{H}_2\text{O}$, weinrote Krystalle.

[Co(en)₃] + 4 H₂O; bei der Bldg. ist zu großer Überschuß an Metalläthylendiaminhydroxyd zu vermeiden, da man sonst Prodd. mit zu großem Gehalt an Co erhält; rotbraune Prismen. — *Tetramethylammoniumnickelbiuret*, [(C₂H₃N₃O₂)₂Ni][(CH₃)₄N]₂ + 4 H₂O, gelbe Nadeln. — *Guanidoniumnickelbiuret*, [(C₂H₃N₃O₂)₂Ni][(CH₅N₃)₂ + 2 H₂O, gelbe Nadeln. — *Nickeläthylendiaminnickelbiuret*, [(C₂H₃N₃O₂)₂Ni][Ni(en)₃] + 4 H₂O, gelbe Krystalle; entsteht aus metall. Ni in Äthylendiaminlsg. + Biuret entsprechend 2 Moll. Biuret: 2 Moll. Nickeläthylendiaminhydroxyd im evakuierten Exsiccator. — *Cadmiumäthylendiaminnickelbiuret*, [(C₂H₃N₃O₂)₂Ni][Cd(en)₃] + 4 H₂O, aus Cd u. Ni in 10%ig. Äthylendiaminlsg. + Biuret; gelbe Nadeln. — *Silberdiamminnickelbiuret*, [(C₂H₃N₃O₂)₂Ni][Ag(NH₃)₂]₂ + 6 H₂O, aus frisch gefälltem Ag₂O in ammoniakal. Lsg. + Biuret u. Ni-Sulfat; gelbe Krystalle, l. in W. mit gelbbrauner Farbe. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 60. 43—50. Berlin, Univ.)

BUSCH.

Robert Schwarz und Walter Sexauer, *Über die Konstitution des Titanperoxyds*. Auf Grund zahlreicher Verss. bestätigen Vf. die von älteren Autoren gemachten Angaben über das Verhältnis des akt. O:TiO₂ = 1:1 im Titanperoxyd. In bezug auf die Konstitutionsformel erweist sich das Titanperoxyd als Abkömmling des Hydroperoxyds infolge seines lebhaften Red.-Vermögens (FABER, Ztschr. f. anal. Ch. 46. 277 [1907]). Es ist also als Deriv. des vierwertigen Ti u. gleichzeitig des H₂O₂ aufzufassen. Durch Entfernung des Absorptionswassers nach der Arbeitsweise WILLSTÄTTERS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1082; C. 1924. II. 811) erhielt man entwässerte Präparate, in denen der akt. O durch Auflösen in H₂SO₄ u. Titration mit Permanganat, H₂O + O als Glühverlust u. TiO₂ als Glührückstand bestimmt wurde. Es ergab sich das Verhältnis TiO₂:O:2 H₂O, also die Konstitutionsformel:



Die Pertitansäure ist ein Metatitansäure-Peroxyhydrat. Mit der Formulierung steht auch nach der Farbtheorie von BILTZ (Ztsch. f. anorg. u. allg. Ch. 127. 169; C. 1923. III. 716) die gelbe Farbe der Verb. in Einklang. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 60. 500—02. Freiburg, Univ.)

JOSEPHY.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

Edgar-Pierre Tawil, *Über die Veränderungen der optischen Eigenschaften des piezoelektrischen Quarzes, welcher Strömen mit hoher Frequenz ausgesetzt ist*. Wird eine kleine Quarzplatte derart geschnitten, daß zwei ihrer Flächen senkrecht zu einer elektr. Achse u. zwei andere senkrecht zur opt. Achse sind, so zieht sich dieselbe zusammen oder dehnt sich aus, je nachdem man eine positive oder negative Potentialdifferenz zwischen den 2 Flächen senkrecht zur elektr. Achse anlegt. Ist der Strom ein Wechselstrom u. die Frequenz einer Grundfrequenz oder einer der harmonischen gleich, so schwingt die Platte in Resonanz mit dem Strom. Wird eine solche Platte unter gekreuzten Nicols betrachtet, so daß sie sich wie ein isotroper Körper verhält, u. ein Wechselstrom angelegt, so beginnt die Platte zu schwingen u. sich allmählich aufzuhellen. Das Maximum der Helligkeit ist erreicht, wenn die Platte in Resonanz mit dem Strom schwingt. Wird die Spannung zu hoch, so zerspringt die Platte. Mit der Aufhellung werden auf der Platte je nach der Frequenz des Stromes verschiedene geometr. schwarze Figuren auf hellem Grund beobachtet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 183. 1099—2001. 1926.)

ENSLIN.

Shigeru Nishio, *Optische Anomalien von Calciten, welche der Einwirkung von Druck unterworfen werden*. Kalkspatstücke wurden in Würfelform der Einw. einer hydraul. Presse unterworfen u. die Kontraktion bestimmt. Die Bruchfestigkeit ist in verschiedenen Richtungen verschieden. Die mkr. Unters. ergab bei dem gewöhnlichen Calcit Rhomboederform u. Achsenbild eines einachsigen Körpers. Nach der

Druckbehandlung sind die Krystalle deformiert mit schiefriger Textur. Die Spalt-
risse sind gekrümmt, neue Zwillinge haben sich durch die Gleitflächen gebildet u.
das Achsenbild hat das Aussehen eines opt. zweiachsig negativen Krystalls. Der
Achsenwinkel beträgt ungefähr 13° . Auch die röntgenspektrograph. Unterss. er-
gaben einen deutlichen Unterschied zwischen dem normalen u. dem druckbehandelten
Calcit. Anwendung dieser Ergebnisse auf die natürlichen Calcite u. ihre Vorkk.
(Proc. Imp. Acad. Tokyo 2. 395—97. 1926.) ENSZLIN.

P. Tschirwinsky, *Voraussage von Mineralien durch die Mineralsynthese.* (Ztschr.
f. Kristallogr. 64. 544—48. Nowotscherkassk.) ENSZLIN.

Edgar Aubert de la Rüe, *Über einige Mineralien der Elfenbeinküste.* Beschreibung
der üblichen Pegmatit- u. Gneißmineralien. Neu gefunden wurde in den Ti-haltigen
Sanden Cassiterit. Die Entdeckung von einigen Manganerzlagern im Osten der Kolonie,
welche 77,6% MnO_2 enthalten, ist bemerkenswert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 184.
104—06.) ENSZLIN.

L. J. Spencer, *Schultenit, ein neues Mineral von Südwest-Afrika.* Unter Mit-
arbeit von **E. D. Mountain**. (Vgl. Mineral. Magazine 21. 94; C. 1926. II. 2779.) Der
Schultenit bildet klar durchsichtige farblose Krystalle mit einem schillernden Glanz.
Die Krystalle sind monoklin holoedr. mit dem Achsenverhältnis $a : b : c = 0,8643 :$
 $1 : 0,7181$ u. $\beta = 84^\circ 36'$. Die Lichtbrechung ist $\beta = 1,9097$ u. $\gamma = 1,9765$ für Na-
Licht. Seine chem. Zus. ist PbHAsO_4 . Seinen Namen hat es nach dem Baron A. DE
SCHULTEN. (Mineral. Magazine 21. 149—55. 1926.) ENSZLIN.

L. J. Spencer, *Aramayoit, ein neues Mineral von Bolivien.* Unter Mitarbeit von
E. D. Mountain. (Vgl. vorst. Ref.) Das Mineral, welches dem boliv. Gesandten in
London Don F. A. ARAMAYO zu Ehren Aramayoit genannt ist, kommt in den boli-
vischen Ag-Sn-Erzen vor. Es ist eisenschwarz mit Metallglanz u. hat das Achsen-
verhältnis $a : c = 1 : 1,44$. Beim Stehen am Licht veränderte es sich unter Bldg.
eines weißen Überzugs. Es löst sich in konz. HNO_3 . Seine chem. Zus. ist $\text{Ag}_2\text{S} \cdot$
 $(\text{Sb, Bi})_2\text{S}_3$. (Mineral. Magazine 21. 156—62. 1926.) ENSZLIN.

Kathleen Yardley, *Röntgenstrahlenuntersuchung von Aramayoit.* (Vgl. vorst.
Ref.) Lauediagramme dieses Minerals ergaben ein monoklines Gitter, dessen Ele-
mentarzelle mit einem Mol. $\text{Ag}_2\text{S} \cdot (\text{Sb, Bi})_2\text{S}_3$ die Dimensionen $a = 5,672 \text{ \AA}$, $b =$
 $5,688 \text{ \AA}$ u. $c = 5,623 \text{ \AA}$ u. die Winkel $\alpha = 86^\circ 55'$, $\beta = 90^\circ 53'$ u. $\gamma = 93^\circ 18'$ hat,
woraus sich das Achsenverhältnis $a : b : c = 0,9972 : 1 : 0,9866$ berechnet. Die Ele-
mentarzelle ist nahezu flächenzentriert. Die Atompositionen sind für die Ag-Atome
 $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ u. $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$, für die Sb bzw. Bi-Atome $(0, 0, 0)$ u. $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ u. für die S-Atome
 $(\frac{1}{2}, 0, 0)$, $(0, \frac{1}{2}, 0)$, $(0, 0, \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. (Mineral. Magazine 21. 163—68. 1926.) ENSZLIN.

Kathleen Yardley, *Die Struktur von Baddeleyit und künstlichem Zirkonoxyd.* (Vgl.
vorst. Ref.) Baddeleyit kristallisiert monoklin mit einem Achsenverhältnis $a : b : c =$
 $0,9905 : 1 : 1,0220$ u. $\beta = 80^\circ 32'$. Die D. ist 5,82, also höher als die reinen ZrO_2 .
Die röntgenspektroskop. Unters. ergab eine Elementarzelle mit 4 Molekülen ZrO_2
u. den Dimensionen $a = 5,21$, $b = 5,26$ u. $c = 5,37_5$. Die Pulveraufnahmen künstlich
dargestellten ZrO_2 sind entgegen der Erwartung mit denen des natürlichen Oxyds
vollkommen ident. Eine Probe von KAHLBAUM ergab $b = 5,193 \text{ \AA}$. Nur eine Linie
in dem Diagramm des künstlichen ZrO_2 , welche wahrscheinlich von Verunreinigungen
herrührt, paßt nicht zu diesen Ergebnissen. Die Koordinaten des Zr-Ions sind (x, y, z) ,
 $(\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \bar{z})$, $(x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z)$ u. $(\frac{1}{2} - x, \bar{y}, \frac{1}{2} - z)$. Die des O $(\frac{3}{4} + l, \frac{3}{4} + m,$
 $\frac{1}{4} + n)$, $(\frac{3}{4} - l, \frac{1}{4} + m, \frac{3}{4} - n)$, $(\frac{3}{4} + l, \frac{3}{4} - m, \frac{3}{4} + n)$, $(\frac{3}{4} - l, \frac{1}{4} - m, \frac{1}{4} - n)$, $(\frac{1}{4} + u,$
 $\frac{3}{4} + v, \frac{1}{4} + w)$, $(\frac{1}{4} - u, \frac{1}{4} + v, \frac{3}{4} - w)$, $(\frac{1}{4} + u, \frac{3}{4} - v, \frac{3}{4} + w)$ u. $(\frac{1}{4} - u, \frac{1}{4} - v,$
 $\frac{1}{4} - w)$. (Mineral. Magazine 21. 169—75. 1926.) ENSZLIN.

W. Binks, *Die Krystallstruktur von Zirkon.* Die Krystallstruktur wurde durch
eine Pulveraufnahme bestimmt. Das Raumgitter entspricht der Raumgruppe D_{4h}^{19}
mit der Symmetrie der ditetragonalen, bipyramidalen Klasse. Eine Elementarzelle

enthält 8 Moll. $ZrSiO_4$ u. hat die Dimensionen $a = 9,30$ u. $c = 5,93$ Å. Die Si- u. die Zr-Atome bilden 2 flächenzentrierte Gitter, welche sich gegenseitig durchdringen. Die O-Atome sind in Tetraederform um die Si-Atome angeordnet. Alle Atome liegen auf Reflexionsebenen. Der Abstand Si—O beträgt 1,70 Å. Jedes Zr-Atom ist von 8 O-Atomen umgeben, von denen 4 den Abstand 1,96 Å u. 4 den Abstand 2,41 Å besitzen. Der Abstand zwischen 2 nächstbenachbarten O-Atomen beträgt 2,77 Å. (Mineral. Magazine 21. 176—87. 1926. Manchester, Univ.) ENSZLIN.

J. Böhm, *Röntgenographische Untersuchung des Chalkotrichit*. Ein Schichtliniendiagramm eines sehr dünnen, haarförmigen Chalkotrichitkristalls (Cu_2O) ergab ein Diagramm, welches mit dem eines Cupritoctaeders vollkommen übereinstimmte. Der Wert für die Gitterkonstante ist 4,29₃ Å. (Ztschr. f. Krystallogr. 64. 550. Berlin-Dahlem.) ENSZLIN.

Johann Jakob, *Beiträge zur chemischen Konstitution der Glimmer*. III. Mitt.: *Die Methoden der chemischen Analyse*. (II. vgl. Ztschr. f. Krystallogr. 62. 443; C. 1926. I. 2181.) Die Analysenmethoden für die Best. der Zus. der Glimmer sind in 2 Gruppen eingeteilt. In eine für Mn-arme u. eine andere für Mn-reiche Glimmer (über 10% Mn). Eine Vorschrift zum Reinigen der Pt-Tiegel nach der SiO_2 -Best. wird angegeben, welche darin besteht, daß der Tiegel mit calciniertem Borax u. 2—3-mal soviel Soda gefüllt wird. Diese Schmelze ist sehr beweglich u. bespült die Wandungen, ohne überzulaufen. Nach dem Erkalten wird die Schmelze in HCl gel., wobei alle TiO_2 in Lsg. gegangen ist. Ebenso werden die Oxide Fe_2O_3 , Al_2O_3 u. TiO_2 aufgeschlossen. (Ztschr. f. Krystallogr. 64. 430—54. Zürich, Mineralog. Inst. d. Techn. Hochsch.) ENSZ.

G. Aminoff, *Über die Kristallstruktur von Hausmannit ($MnMn_2O_4$)*. Aus Pulver- u. Drehspektrogrammaufnahmen ergibt sich der Elementarkörper des Hausmannits als raumzentriert mit $a = 5,75$ Å u. $c = 9,42$ Å oder als flächenzentriert mit $a = 8,14$ u. $c = 9,42$ Å. Er enthält dabei 4 bzw. 8 Moll. $MnMn_2O_4$ u. gehört der Raumgruppe D_{19h}^{19} an. Nimmt man an, daß alle O^{--} strukturell gleichwertig sind, so stehen alle Ionenanordnungen im Widerspruch mit den beobachteten Schwärzungen mit Ausnahme von zweien, von denen sich eine mit den in anderen Stoffen beobachteten Ionenradien nicht vereinbaren läßt, während die andere mit $u \sim 1/4$ u. $v \sim 3/8$ sehr gut damit übereinstimmt. Die Struktur ist ganz analog der Magnetitstruktur, nur ist $C/a = 1,16$ u. beim Magnetit 1,00. (Ztschr. f. Krystallogr. 64. 475—90. Stockholm, Mineralog. Abt. d. Reichsmuseums.) ENSZLIN.

H. Steinmetz, *Phosphophyllit und Reddingit von Hagedorf*. Die früheren Angaben über den Phosphophyllit (vgl. Ztschr. f. Krystallogr. 55. 523; C. 1921. I. 128) werden revidiert u. festgestellt, daß die frühere Analyse (SPENGLER) falsch war. Nach der neuen Unters. hat das Mineral die Zus. $3 MeO \cdot P_2O_5 \cdot 4 H_2O$, worin $Me = Fe^{II}$, Mn^{II} u. Zn ist u. zwar ist das Verhältnis $(FeO + MnO) : ZnO = 1 : 1,75$, einer Formel, analog der des Hoppeits ($3 ZnO \cdot P_2O_5 \cdot 4 H_2O$), welcher aber rhomb. kristallisiert. Die Lichtbrechung ist $\alpha = 1,595$, $\beta = 1,606$ u. $\gamma = 1,617$. Das Mineral ist eine sekundäre Bldg. aus der Zinkblende. Es enthält auch noch Spuren H_2S . Reddingit wurde in den Phosphatnestern ebenfalls gefunden. Er hat die Zus. $3 MeO \cdot P_2O_5 \cdot 3 H_2O$, worin $Me = Fe^{II}$, Mn^{II} u. Ca sein kann, kristallisiert rhomb. bipyramidal mit $a : b : c = 0,8629 : 1 : 0,9418$ u. wurde von E. WEINSCHENK als Phosphoferrit beschrieben. D. 2,96—3,10. Farbe hellgrün. Phosphoferrit ist als Mineral zu streichen. (Ztschr. f. Krystallogr. 64. 405—12. München.) ENSZLIN.

F. H. Lahee, *Die Löslichkeit des Gipses*. Mit Farbe auf der Oberfläche eines Gipsblockes angebrachte Schriftzüge ließen erkennen, daß in 7 Jahren von der nicht durch Farbe geschützten Oberfläche eine Schicht von 0,5—0,6 cm Dicke durch Regen gel. worden ist. Die Regenmenge in dem Gebiet beträgt durchschnittlich 38,5 cm im Jahre. (Journ. of Geol. 33. 548—49. 1925; N. Jahrb. f. Mineral. Abt. B. 1926. II. 295. Ref. MILCH.) ENSZLIN.

G. A. Thiel, *Durch Mikroorganismen gefälltes Mangan*. Die die Fällungen des Manganoxys durch ihre Lebenstätigkeit hervorrufenden Pilze u. Bakterien wurden nach bakteriolog. Methoden isoliert u. die beobachteten Arten beschrieben u. abgebildet. Auch gewisse Eisenbakterien sind imstande, Mn zu fällen. Aus der außerordentlich weiten Verbreitung dieser Mikroorganismen schließt Vf., daß sie bei der Bldg. von sedimentären Mn- u. Mn-Fe-Erzlagern eine große Rolle spielen. (*Econ. Geol.* 20. 301. 1925; *N. Jahrb. f. Mineral. Abt. B.* 1926. II. 300 Ref. H. SCHNEIDER-HÖHN.)

ENSZLIN.

B. Krotow, *Gesteine, welche man während der Hungersnot 1921—1922 in der Tartarischen Republik als Nahrung gebraucht hat*. Vf. bespricht petrograph. u. chem. die eßbaren Tone quartären Alters u. ihre Verwendung als Fälschungsmittel u. Leckerbissen. (*Verh. d. Russ. Miner. Ges.* [2] 53. II. 343—50. 1924; *N. Jahrb. f. Mineral. Abt. B.* 1926. II. 292—93. Ref. PETER TCHIRWINSKY.)

ENSZLIN.

P. Tschirwinsky, *Petrographische Untersuchung der dunklen Sande vom nördlichen Strande des Asowischen Meeres*. Die Sande zwischen Nowonikolajewskaja u. dem Strande des Mins-Limans, welche hauptsächlich aus Quarz (48,97 Gew.-%), Magnetit (25,19 Gew.-%), Staurolith (13,40 Gew.-%), Orthit (3,83 Gew.-%), Granat (3,00 Gew.-%), Sillimanit (1,25 Gew.-%), Disthen (0,62 Gew.-%) u. anderen Mineralien bestehen, werden beschrieben. Die Mineralien dieser quartären Sande müssen aus Graniten, Gneisen u. krystallinen Schiefnern der südruss. krystallinen Tafel stammen. (*Verh. d. Russ. Miner. Ges.* 54. 159—72. 1925; *N. Jahrb. f. Mineral. Abt. B.* 1926. II. 293. Ref. PETER TCHIRWINSKY.)

ENSZLIN.

L. Longchambon, *Über die Zusammensetzung der Chalcedon- und Quarzgesteine*. Unter Chalcedongesteinen versteht Vf. Gesteine, welche nur aus Opal oder kleiner als faserförmig krystallisierter SiO_2 bestehen (Chalcedon, Achat usw.). Quarzgesteine sind die anderen. Beschreibung der Unterscheidungsmerkmale beider Arten. (*C. r. d. l'Acad. des sciences* 183. 1116—18. 1926.)

ENSZLIN.

H. Börger, *Über die Entstehungsweise hohler Brauneisengerölle*. Die hohlen Erzgerölle sind aus Toneisensteinen, deren FeCO_3 zu Limonit verwittert wurde, entstanden. Der Hohlraum verdankt seine Entstehung der dabei eintretenden Raumverminderung u. seine Einheitlichkeit der Abwanderung des Fe^{++} in die porös gewordenen äußeren Teile, in denen alles Fe gefällt wurde. Die Bänderstruktur erklärt sich durch Schwankungen im O_2 -Gehalt des Fällungsmittels. (*Zentralblatt f. Min. u. Geol.* 1927. Abt. B. 1—8. Braunschweig.)

ENSZLIN.

W. Kopaczewski und A. de Moraes Sarmiento, *Die außerordentliche Labilität gewisser Mineralwässer*. Das W. der Quelle 1 von Vidago (Portugal), eines kalten, alkal. Säuerlings mit einem geringen Fe-Gehalt u. einem Gesamtsalzgehalt von 7,20 g im Liter zeigt äußerst labile Eigg. Es läßt sich nur unter absol. Luftabschluß abfüllen, selbst dann trübt es sich nach einigen Min. u. setzt einen Nd. ab. Vff. bestimmten nun die physikal. Konstanten des W., während dieser Periode. Die pH (5,1) steigt langsam an, die Leitfähigkeit steigt zunächst bis zum Auftreten einer Opalescenz, um dann zu fallen, wieder etwas anzusteigen u. dann konstant zu bleiben. Die Alkalinität in N/100 fällt mit einigen Schwankungen. Der Gehalt an Fe ist beim ganz frischen W. mit den üblichen Methoden nur schwer zu finden, selbst bei Oxydation mit HNO_3 . Vff. nehmen daher an, daß dasselbe in einer starken komplexen Bindung vorliegt. (*C. r. d. l'Acad. des sciences* 184. 109—11.)

ENSZLIN.

Théodore Gassmann, *Über die Anwesenheit von Phosphor im Hagel und eines Phosphor-Selenoxydes im Schnee*. Vf. findet im Schnee sowie im Regenwasser u. Hagel P-Verbb.; im Schnee sind daneben noch Se-Verbb. vorhanden, die vermutlich aus Industrieabgasen stammen. Vf. hält es für möglich, daß die in der Luft vorhandenen Se-Oxyde die Bldg. von Schnee an Stelle von Hagel begünstigen u. schlägt

ihre Verwendung zur Verhütung von Hagelschlag vor. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [5] 8. 350. 1926.) FRANKENBURGER.

G. T. Prior, *Drei südafrikanische Meteorite: Vaalbulb, Witklip und Queens Mercy*. Das Meteoriten von der Vaalbulbfarm, Prieskagebiet, Kap, hat die Zus. Fe 92,18, Ni 6,94, Co 0,68, Cu 0,02, P 0,19, S Spur, unl. 0,02 u. die D. 7,62. Es gehört zu den gewöhnlichen Octahedriten. Der Steinmeteorit von Witklip, Carolina, Transvaal, ist grün gefärbt u. enthält Ni-Fe, Troilit, Pyroxen, Olivin u. Clinobronzit in einer feinen Grundmasse. Er gehört zu den grauen Chondriten mit einem hohen Gehalt an Ni-Fe. Der Steinmeteorit von Queens Mercy, Matabiele, Ost-Griqualand, hat ein Gewicht von 950 g. Er hat die Zus. 14,26 Fe + Co, 1,35 Ni, 5,42 FeS, 44,48 unl. Silicat u. 34,49 lösl. Silicat. Das unl. Silicat besteht aus Pyroxen u. hat die Zus. 53,89 SiO₂, 4,78 Al₂O₃, 0,36 Fe₂O₃, 9,28 FeO, Spur MnO, 2,03 CaO u. 25,19 MgO. Der Meteorit gehört zu den Bronzit-Chondriten vom Kronstätttyp. (Mineral. Magazine 21. 188—93. 1926.) ENSZLIN.

J. Friedländer und R. A. Sonder, *Über das Vulkangebiet von San Martin Tuxtla in Mexiko*. Das Vulkangebiet liegt zwischen den Städten Puerto Mexiko u. Veracruz u. ist das einzige selbständige Basaltmassiv der dortigen vulkan. Zone. Die Gesteine sind bas. Alkali-Kalk-Gesteine. (Ztschr. f. Vulkanologie 7. 162—87. 1923/24; N. Jahrb. f. Mineral. Abt. B. 1926. II. 310—12. Ref. E. LEHMANN.) ENSZLIN.

E. S. Shepherd, *Die Analyse von Gasen aus Vulkanen und Gesteinen*. Beschreibung der Methoden, App. u. ihrer Fehlerquellen zur Unters. von vulkan. Gasen u. Gaseinschlüssen in Gesteinen. (Journ. of Geol. 33. 289—370. 1925; N. Jahrb. f. Mineral. Abt. B. 1926. II. 304—05. Ref. MILCH.) ENSZLIN.

A. Roccati, *Einige auf der Insel Vulkano gemachte Beobachtungen*. Als n. Fumarenprod. von Vulkano galt bisher NH₄Cl u. B₂O₃. Diese Auffassung ist jedoch irrig. Die häufigsten Ausblühungsprod. des Bodens sind Fe₂(SO₄)₃ u. Al₂(SO₄)₃. Es wurde der Ausbruch einer Schwefelfumarole beobachtet. Die Temp. des S beim Ausfluß betrug 98°, die des Wasserdampfes 104°. Die Tätigkeit, welche ungefähr 1 Monat dauerte, förderte 10 Tonnen S. Eine andere Fumarole lieferte in derselben Zeit bei einer Temp. von 106° 30 Tonnen S. Weiter wurde beim plötzlichen Steigen der Temp. ein Ausströmen von HF beobachtet. Infolge der Anwesenheit von W. entsteht SiF₄ u. an den Sprüngen u. Rissen gelatinöse SiO₂. (Boll. soc. geol. ital. 44. II. 135—39. 1925; N. Jahrb. f. Mineral. Abt. B. 1926. II. 306—08. Ref. K. WILLMANN.) ENSZ.

Paul Niggli, Tabellen zur allgemeinen und speziellen Mineralogie. Berlin: Gebrüder Borntraeger 1925. (XVI, 300 S.) 4°. Lw. M. 9,30.

D. Organische Chemie.

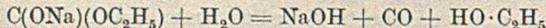
Heinrich Rheinboldt, *Organische Molekülverbindungen mit Koordinationszentren*. I. Mitt. (Mit **Hartmann Pieper** und **Paul Zervas**.) Organ. Molekülverb. der Art, daß ein Molekül als Koordinationszentrum fungiert, sind bisher nicht bekannt geworden; organ. Molekülverb. sind vorwiegend nach den einfachsten Verhältnissen (1:1 u. 1:2) zusammengesetzt. Vollkommen abweichend u. bisher einzig dastehend ist die Zus. der Mol.-Verb. der *Desoxycholsäure*, der sogenannten *Choleinsäuren* (WIELAND u. SORGE, Ztschr. f. physiol. Ch. 97. 1; C. 1917. I. 60), denen sich Mol.-Verb. der *Apocholsäure* anschließen. Die Zus. zeigt, daß ihre Konstitution verschieden ist von der anderer Mol.-Verb. zweier Carbonsäuren. Es liegt die Vermutung nahe, daß diese Verb. nach dem Koordinationsprinzip zusammengesetzt sind; indem sich die Gallensäuremoll. um die Fettsäuremoll. als Koordinationszentren gruppieren. Aufklärung erfolgte durch Unters. der gesamten Reihe der Paraffincarbonsäuren, bei denen nur wenige ausgezeichnete Koordinationszahlen (1, 3, 4, 6, 8 vgl. im Ver-

suchsteil) angetroffen wurden. Mol.-Verbb. dieses Typs werden als „organ. Mol.-Verbb. höherer Art“ bezeichnet. Aus dem Zustandsdiagramm von *Montansäure* u. *Apocholsäure* (Maximum F. 190,0° bei 83,7% Apocholsäure, vgl. im Original) geht hervor, daß es sich um echte Verbb. mit ausgesprochenem Maximum u. großen Beständigkeitsbereich handelt.

Versuche. Darst. der Choleinsäuren durch Lsg. der Komponenten in wenig h. absol. A. u. Umkrystallisieren aus absol. A. — *Tiglinsäure-Desoxycholsäure* [=Deso.] $[C_5H_8O_2 \cdot (C_{24}H_{40}O_4)_4]$. Kryställchen 171,5—172°. — *Tiglinsäure-Apocholsäure* $[C_5H_8O_2 \cdot (C_{24}H_{38}O_4)_4]$. F. 168—168,5°. — *Sorbinsäure-Deso.* $[C_6H_8O_2 \cdot (C_{24}H_{40}O_4)_4]$, F. 171—172°. — *Sorbinsäure-Apocholsäure*, F. 170—171°. — *n-Heptylsäure-Deso.* $[C_7H_{14}O_2 \cdot (C_{24}H_{40}O_4)_4]$, F. 170—171°. — *Caprylsäure-Deso.* $[C_8H_{16}O_2 \cdot (C_{24}H_{40}O_4)_4]$, F. unsharp 170 bis 171°. — *Pelargonsäure-Deso.* $[C_9H_{18}O_2 \cdot (C_{24}H_{40}O_4)_6]$, F. 172—173°. — *Caprinsäure-Deso.* $[C_{10}H_{20}O_2 \cdot (C_{24}H_{40}O_4)_6]$, F. 174—175°. — *Undecylsäure-Deso.* $[C_{11}H_{22}O_2 \cdot (C_{24}H_{40}O_4)_6]$, F. 176°. — *Undecylensäure-Deso.* $[C_{11}H_{20}O_2 \cdot (C_{24}H_{40}O_4)_6]$, F. 174°. — *Laurinsäure-Deso.* $[C_{12}H_{24}O_2 \cdot (C_{24}H_{40}O_4)_6]$, F. 176—177°. — *Tridecylsäure-Deso.* $[C_{13}H_{26}O_2 \cdot (C_{24}H_{40}O_4)_6]$, F. 177—178°. — *Myristinsäure-Deso.* $[C_{14}H_{28}O_2 \cdot (C_{24}H_{40}O_4)_6]$, F. 181 bis 181,5°. — *n-Pentadecylsäure-Deso.* $[C_{15}H_{30}O_2 \cdot (C_{24}H_{40}O_4)_8]$, F. 183,5—184°. — *Palmitinsäure-Deso.* $[C_{16}H_{32}O_2 \cdot (C_{24}H_{40}O_4)_8]$, F. 184—185°. — *Palmitinsäurecetylesther-Deso.* $[C_{15}H_{31}CO_2 \cdot C_{16}H_{33}(C_{24}H_{40}O_4)_8]$, F. 195°. — *n-Heptadecylsäure-Deso.* $[C_{17}H_{34}O_2 \cdot (C_{24}H_{40}O_4)_8]$, F. 185,5—186,5°. — *Stearinsäure-Deso.* $[C_{18}H_{36}O_2 \cdot (C_{24}H_{40}O_4)_8]$, F. 186—187°. — *Stearolsäure-Deso.* $[C_{18}H_{32}O_2 \cdot (C_{24}H_{40}O_4)_8]$, F. 174°. — *Arachinsäure-Deso.* $[C_{20}H_{40}O_2 \cdot (C_{24}H_{40}O_4)_8]$, F. 188—189°. — *Behensäure-Deso.* $[C_{22}H_{44}O_2 \cdot (C_{24}H_{40}O_4)_8]$, F. 189—189,5°. — *Behensäureäthylester-Deso.* $[C_{24}H_{48}O_2 \cdot (C_{24}H_{40}O_4)_8]$, F. 191,5°. — *Behensäureäthylester-Apocholsäure* $[C_{24}H_{48}O_2 \cdot (C_{24}H_{38}O_4)_8]$, F. 190°. — *Brassidinsäure-Deso.* $[C_{22}H_{42}O_2 \cdot (C_{24}H_{40}O_4)_8]$, F. 184°. — *Dibrombehensäure-Deso.* $[C_{22}H_{42}O_2Br_2 \cdot (C_{24}H_{40}O_4)_8]$, F. 177°. — *Behenolsäure-Deso.* $[C_{22}H_{40}O_2 \cdot (C_{24}H_{40}O_4)_8]$, F. 183—183,5°. — *Lignocerinsäure-Deso.* $[C_{24}H_{48}O_2 \cdot (C_{24}H_{40}O_4)_8]$, F. 193—193,5°. — *Cerotinsäure-Deso.* $[C_{26}H_{52}O_2 \cdot (C_{24}H_{40}O_4)_8]$, F. 193—194°. — *Cetyloctylsigsäure-Deso.* $[C_{26}H_{52}O_2 \cdot (C_{24}H_{40}O_4)_8]$, F. 188—188,5°. — *Cerylameisensäure-Deso.* $[C_{27}H_{54}O_2 \cdot (C_{24}H_{40}O_4)_8]$, F. 194,5°. — *Montansäure-Deso.* $[C_{28}H_{58}O_2 \cdot (C_{24}H_{40}O_4)_x]$, F. 193 bzw. 196°; Analyse nicht möglich; x wahrscheinlich = 8. — *Montansäureäthylester-Deso.* $[C_{31}H_{62}O_2 \cdot (C_{24}H_{40}O_4)_8]$, F. 197—198°. (LIEBIGS Ann. 451. 256—73. Bonn, Univ.) OSTERTAG.

P. A. Levene und A. Walti, *Bemerkung über die Wirkung von Ammoniak auf Propylenoxyd.* Die Bldg. von 1-Amino-2-oxypropan (I) durch Einw. von K-Phthalimid sowohl auf 1-Chlor-2-oxypropan wie auf 1-Oxy-2-chlorpropan wird dadurch erklärt, daß zunächst Propylenoxyd entsteht, das dann in I umgewandelt wird. Bestätigt wird diese Annahme durch Bldg. von I beim Stehenlassen von Propylenoxyd mit konz. wss. NH_3 bei 0° über Nacht u. Aufnehmen des Reaktionsprod. mit konz. A.; I konnte nach der Dest. durch Überführung in 2-Oxypropylphenylthioharnstoff, $C_{10}H_{14}ON_2S$, aus W. F. 107—108°, identifiziert werden. Die Ausbeute an I, C_3H_7ON , Kp_{-761} 156—162°, betrug 70%. (Journ. Biol. Chem. 71. 461—63. New York, Rockefeller Inst. f. Med. Res.) LOHMANN.

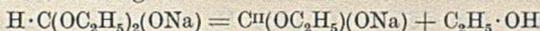
F. Adickes, *Über die Anlagerung von Alkalialkoholat an Ameisensäureester* (III. Mitt. über Anlagerung von Alkalialkoholaten an Säureester.) (II. vgl. S. 84.) Im Gegensatz zu SCHEIBLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 1022; C. 1926. I. 3532) erhält Vf. aus Ameisensäureester u. Natriumäthylat nicht das Natriumoxyäthoxymethylen, $C(ONa)(OC_2H_5)$, sondern das Natriumoxydiäthoxymethan, $HC(ONa)(OC_2H_5)_2$. Die Anlagerungsverb. zers. sich in W. nicht wie die anderen Anlagerungsverb. unter Bldg. von Säuresalz u. A., sondern unter Bldg. von NaOH u. Kohlenoxyddiäthylacetal, entsprechend: $HC(ONa)(OC_2H_5)_2 + H_2O \rightarrow NaOH + HC(OH)(OC_2H_5)_2 \rightarrow H_2O + C(OC_2H_5)_2$ (I). — Die von SCHEIBLER vermutete Zers. nach:



findet keinesfalls statt. Es entstehen nur minimale Mengen CO. — In den anderen Esteranlagerungsverbb. mit der Gruppierung $R \cdot C(O) \cdot C(ONa)(OC_2H_5)_2$ bewirkt die Nachbarschaft der Carbonylgruppe eine leichte Verseifbarkeit. Daß genau ein Äquivalent NaOH entsteht, fand Vf. nicht bestätigt. Es ist ein kleiner Teil des Na acidimetr. nicht titrierbar. Er liegt als Natriumformiat vor, wie durch Ameisensäurebest. entgegen SCHEIBLERS Angaben, sowie durch Best. des in absol. A. unl. Teiles, der aus Na-Formiat besteht, festgestellt wurde. — In der von SCHEIBLER ausgeführten Titration werden für 0,8150 g Substanz fälschlich 0,31 g ber. angegeben; es muß 0,34 g heißen. — Da der Körper bei Behandlung im Vakuum (zur Befreiung von PAc.?) in ein Gemisch von Ameisensäurem Na u. Na-Alkoholat übergeht, kann man nach entsprechenden Wartezeiten alle Na-Werte von 16—34% finden. — Die Angabe über 100%ig. Ausbeute an $C(ONa)(OC_2H_5)$ muß auf einem Druck- oder Rechenfehler beruhen.

Versuche. *Natriumoxydiäthoxymethan*, $C_5H_{11}O_3Na$; reagiert mit CS_2 unter Xanthogenatbildung; mit Luftfeuchtigkeit tritt offenbar Natriumformiatbildung ein im Gegensatz zur *Kohlenoxyddiäthylacetat*bildung beim Lösen in W. — Durch einen besonderen Vers. wurde sichergestellt, daß von dem im Überschuß angewandten Ameisensäureester pro Mol. Na-Alkoholat ein Mol. in Rk. tritt. — Um die offenbar quantitative Spaltung durch W. beim Lösen von Natriumoxydiäthoxymethan für die Darst. des Kohlenoxydacetals nutzbar zu machen, wurden 15 g Substanz mit 10,5% titrierbarem Na unter Ä. mit 8 ccm W. zers. Das aus dem Ä. gewonnene Kohlenoxydacetal war aber noch nicht rein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 60. 272—77. Tübingen, Univ.) BU.

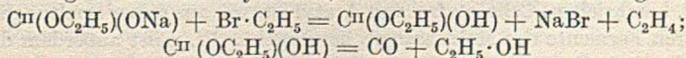
Helmuth Scheibler, *Zur Kenntnis der Verbindungen des zweiwertigen Kohlenstoffs*. II. Über [Natrium-oxy]-äthoxy-methylen und Kohlenoxyd-diäthylacetat. (I. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 1022; C. 1926. I. 3532.) Die Differenzen zwischen den Beobachtungen von ADICKES (vgl. vorst. Ref.) u. Vf. erklären sich dadurch, daß er ein Prod. untersucht hat, das verschieden ist von dem, aus dem Vf. Kohlenoxydacetal erhielt. — Bei der Einw. von Ameisensäureäthylester auf in Ä. suspendiertes Na-Äthylat entsteht zunächst ein Prod., daß ADICKES als einheitliches *Natriumoxydiäthoxymethan* auffaßt. Dieses spaltet im Vakuum bei Zimmertemp., vollständig bei 40°, A. ab, u. + Ameisensäureester unter Vermeidung von Luftzutritt erfolgt jetzt lebhaftere Rk.; das Prod. gibt dann wieder bei 40° A. ab u. reagiert von neuem mit Ameisensäureester. Nach mehrfacher Wiederholung dieser Operationen resultiert reines *Natriumoxyäthoxymethylen* als Endprod. der Rk. von Na-Äthylat mit Ameisensäureester (in der früheren Mitt., l. c., muß es auf S. 1030, Zeile 2: statt 88 g 96 g heißen). — Das primäre Rk.-Prod. enthält stets Natriumoxyäthoxymethylen u. noch nicht in Rk. getretenes Na-Äthylat. Auch wenn tatsächlich zuerst das Orthoestersalz vorhanden ist, geht dies bei der beschriebenen Behandlung nach:



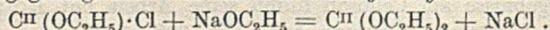
in das Endprod. über. — Dieses ist gegen Luft noch empfindlicher als das primäre Rk.-Prod. u. wird durch W. nach:



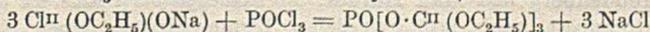
gespalten; Ameisensäureester u. Na-Formiat werden nicht gebildet. Es ist somit ein Deriv. des CO u. eine Verb. mit 2-wertigem C. Mit Äthylbromid reagiert die Verb. nicht unter Bildung von Kohlenoxydacetal, sondern nach den Gleichungen:



Die Umwandlung gelang aber über das *Chloräthoxymethylen* nach:



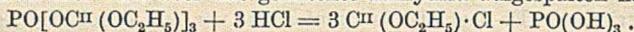
Mit HCl-freiem $POCl_3$ entsteht kein Kohlenoxydacetal, sondern nach:



ein gemischtes Anhydrid von Phosphorsäure u. Oxyäthoxymethylen, das sich mit Natriäthylat nach:

$$\text{PO}[\text{O}^{\text{C}}\text{H}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3]_3 + 3 \text{NaOC}_2\text{H}_5 = \text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 + 3 \text{C}^{\text{H}}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{ONa})$$

umsetzt. Durch HCl wird aber das gemischte Anhydrid aufgespalten nach:



W. A. ROTH hat die Verbrennungswärme des *Kohlenoxydacetals* bestimmt; es besitzt einen abnorm hohen Energieinhalt. — Die Nachprüfung der Behauptung von ADICKES, daß das als Natriumoxydiäthoxymethan bezeichnete prim. Rk.-Prod. mit W. Kohlenoxydacetal liefert, zeigte, daß dieses dabei nicht entsteht; seine von 70—78° sd. Fl. bestand aus *Äthylalkohol*. — Demnach fallen alle Spekulationen, die ADICKES auf seinem vermeintlichen Befunde aufgebaut hat, in sich zusammen; auch die analyt. Befunde sind unbrauchbar. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 60. 554—57. Berlin, Techn. Hochsch.)

BUSCH.

P. A. Levene, A. Walti und H. L. Haller, *Die Konfigurationsbeziehung zwischen rechts-Methyläthylcarbinol und rechts-Milchsäure*. (Vgl. S. 882.) Nachzutragen sind die experimentellen Daten: *Rechts-1,3-Dioxybutan*, aus dem Aldol durch Vergärung mit Brauerihefe nach NEUBERG u. KERB; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +9,9$; bei der Vergärung mit Bäckerhefe $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +1,6$ bis $+2,5$. — *Diphenylurethan des rechts-1,3-Dioxybutans*, $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2$, aus verd. A. F. 127—129°; $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ in abs. A. = $+53,24$. — *1-Jod-3-oxybutan*, $\text{C}_4\text{H}_9\text{OJ}$; aus rechts-1,3-Dioxybutan + gasf. HJ bei 0°; Kp._{0,4-0,5} 58—60°. Da die opt. Drehung wegen der Dunkelfärbung nicht bestimmt werden konnte, wurde das *rechts-1-Brom-3-oxybutan*, $\text{C}_4\text{H}_9\text{OBr}$, u. zwar aus dem Dioxybutan mit $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +9,9$ dargestellt; Kp.₂₀ 72—76°; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +2,53$. — *Rechts-Methyläthylcarbinol*, durch katalyt. Red. aus 1-Jod-3-Oxybutan; eine Fraktion mit dem Kp. 99—104° hatte ein $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +3,54$; *Phenylurethan*, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$, aus verd. A. F. 62°; $[\alpha]_{\text{D}}^{22}$ in abs. A. = $+8,1$. — Der *links-Methyläthylcarbinol* hatte $[\alpha]_{\text{D}}^{22}$ in abs. A. = $-8,71$; *Phenylurethan*, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$, aus verd. A. F. 64—65°; $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = -16,76$. (Journ. Biol. Chem. 71. 465—69. New York, Rockefeller Inst. f. Med. Res.)

LOHMANN.

J. Liquier und R. Descamps, *Über die Rotationsdispersion des Asparagins im Ultraviolett*. Die opt. Brechung des *Asparagins* in Lsgg. von verschiedenen H'-Konz. wird für Wellenlängen von 5780, 5460,9, 4358,6 (sichtbares Gebiet), u. 4046,9 bis 2536,7 $\mu\mu$ untersucht. Kurze Wiedergabe der Versuchsdaten ist nicht möglich; die Anomalien sind wie die der Rotationsdispersion im sichtbaren Gebiet (LIQUIER, C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1917; C. 1925. II. 1132) auf den amphotereren Charakter des *Asparagins* zurückzuführen. (Bull. Soc. Chim. Belgique 35. 459—65. Mit 1 Tafel. 1926. Paris, Sorbonne.)

OSTERTAG.

Hans Pringsheim, *Antwort auf die Bemerkungen von G. Schultze und K. Hess: „Über die Konstitution der Cellulose.“* Vf. setzt sich mit den Zweifeln von G. SCHULTZE u. K. HESS (LIEBIGS Ann. 450. 65; C. 1926. II. 2893) an der Existenz des von ihm u. Mitarbeitern beschriebenen *Cellosans* (LIEBIGS Ann. 448. 163; C. 1926. II. 880) auseinander. Die von diesen beiden Vf. nach dem Erhitzen in Naphthalin erhaltenen Prodd. wurden von ihnen nur ungenügend gereinigt u. weiterhin mit 3-n. methylalkoh. Ammoniak ohne Zusatz von W. verseift. [Nach Verss. von LEIBOWITZ findet ohne Wasserzusatz keine vollständige Verseifung statt.] Daher wurden von G. SCHULTZE u. K. HESS an Stelle des *Cellosans* acetylhalt. Prodd. gefunden, während das vom Vf. beschriebene *Cellosan* frei von Acetyl ist, wie aus seiner Spaltung in Glucose zu 92% durch Fermente des Malzauszuges hervorgeht. Vf. weist außerdem die Zweifel an der Richtigkeit der von ihm durchgeführten Mol.-Gew.- u. Acetylbestst. zurück u. sieht seine Ergebnisse am *Cellosan* durch seine Arbeit mit ROUTALA über das *Lichosan* (S. 1151) bestätigt. (LIEBIGS Ann. 451. 308—12.)

MICHEEL.

Karl Freudenberg und Max Harder, *Formaldehyd als Spaltstück des Lignins*. Bei der Pentosanbest. nach TOLLENS liefert Lignin-Salzsäure einen Niederschlag,

der aus der Formaldehydverb. des Phloroglucins besteht (entsprechend 0,6—0,8% Formaldehyd im Lignin) u. einen Gehalt von 4—6% Kohlenhydrat im Lignin vortäuscht. Vff. vermuten, daß der Formaldehyd im Lignin an zwei benachbarte phenol. Hydroxylgruppen gebunden ist wie im Piperonal u. nach der Abspaltung teilweise wieder mit diesen kondensiert wird. Das Salzsäurelignin wird nach verschiedenen Methoden frei von Pentosen gefunden. Vff. nehmen an, daß im Salzsäurelignin Hexosen u. Pentosen weder frei noch in lösbarer Bindung vorhanden sind.

Versuche. Holzmehl wird mit der 50-fachen Menge 5% NaOH 36 Stdn. bei 20° behandelt (drei Mal wiederholt), mit H₂O, verd. Essigsäure, heißem W. gewaschen, zur Entfernung der Pentosen mit der 50-fachen Menge 1%ig. H₂SO₄ 3—4 Stdn. gekocht (drei Mal wiederholt). 100 g dieses Prod. werden lufttrocken mit 750 ccm sirupöser Phosphorsäure u. 2250 ccm HCl (D. 1,18) 48 Stdn. bei 18° aufbewahrt, durch ein Wolltuch filtriert, der Rückstand mit Salzsäure-Phosphorsäure, Salzsäure (D. 1,18), verd. HCl, H₂O, verd. NH₃, verd. Essigsäure, W. gewaschen, ausgekocht, mit A. gewaschen, extrahiert, durch H₂O vom A. befreit u. aufbewahrt. Trockenens Material enthält: 64,7% C, 5,5% H, 15,5% Methoxyl, 0,5% Asche. Der vermeintliche Pentosengehalt von 5,3% änderte sich nach 13-maliger Behandlung mit 5%ig. H₂SO₄ auf dem Wasserbade (3 Stdn.) nicht.

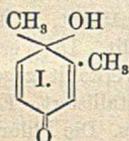
Nachweis des Formaldehyds. Das Lignin wird nach TOLLENS mit 12%ig. HCl destilliert u. das Destillat mit überschüssiger *Barbitursäure* versetzt. Die Formaldehydverb. krystallisiert aus. Oder das Destillat wird 12 Stdn. ausgeäthert, u. die Lsg. mit einer kaltgesätt. Lösung von Barbitursäure in 12%ig. HCl gefällt. Die Verb. besteht aus 2 Moll. *Barbitursäure* u. 1 Mol. *Formaldehyd*: C₉H₈O₆N₄, verkohlt gegen 300°; unl. in organ. Lösungsm. außer Pyridin, wird aus W. umkrystallisiert. Ein Prod. aus Formaldehyd u. Barbitursäure hergestellt, zeigte die gleiche Zus. Die Phloroglucinverb. enthält 1—2 Moll. *Phloroglucin* auf 1 Mol. Formaldehyd. — Formaldehyd aus Piperonylsäure. *Piperonylsäure* spaltet beim Destillieren mit 12%ig. HCl ebenfalls Formaldehyd ab (gef. 37% der Theorie als Barbitursäureverb.); nicht, wie in der Literatur angegeben, elementaren Kohlenstoff. — L i g n i n u. C h l o r d i o x y d. Lignin wird mit einer 2,25%ig. Chlordioxydlösung 5 Tage im Dunkeln aufbewahrt, vom Unlöslichen getrennt u. im Schnelldialysator gegen W. dialysiert. Die Eindampfdruckstände vom Dialysat u. Rückstand waren chlorhaltig, ll. in W., A. u. Aceton u. zeigten Gerbstoffeigg. Einwirkungsprodd. von Chlordioxyd auf Hexosen sind unl. in A. u. Aceton. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 60. 581—85. Heidelberg, Univ.) MICHEEL.

R. O. Herzog und Armin Hillmer, *Das ultraviolette Absorptionsspektrum des Lignins*. I. Da nach der Theorie von P. KLASON der größte Teil des Lignins aus Coniferylparaldehyd besteht, ähnlich nach KÜRSCNER aus einem Polymerisationsprod. des *Coniferins*, untersuchen Vff. die Absorptionsspektren im Ultraviolett von *Isoeugenol*, C₆H₃(CH:CH·CH₃)²(OH)⁴(OCH₃)³, (I), *Coniferin*, C₆H₃(CH:CH·CH₂OH)¹·(O·Zucker-R_{est})⁴(OCH₃)³ (II) u. *Vanillin* (III) in 50%ig. A. nach der Methode von BALY u. HARTLEY. Sie vergleichen diese mit den nach der gleichen Methode aufgenommenen Spektren von *Ligninsulfonsäure* (IV) verschiedener Herkunft in wss. Lösungen. Die Spektren von I, II u. IV zeigen große Ähnlichkeit im Verlauf der Absorptionskurve, III weicht vollständig davon ab. Die Kurven der verschiedenen Ligninsulfonsäuren decken sich innerhalb der Fehlergrenze (2 Absorptionstafeln im Original). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 60. 365—66. Berlin-Dahlem.) MICHEEL.

H. P. Kaufmann, *Bemerkung zur Mitteilung von H. Lecher und G. Joseph: „Über das Chlorrhodan von Kaufmann und Liepe“*. (Vgl. KAUFMANN u. LIEPE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 923; C. 1924. 318; LECHER u. JOSEPH, S. 732.) Auf Grund der Mol.-Gew.-Best. in Chlf. glaubt Vf. schließen zu können, daß mindestens in diesem

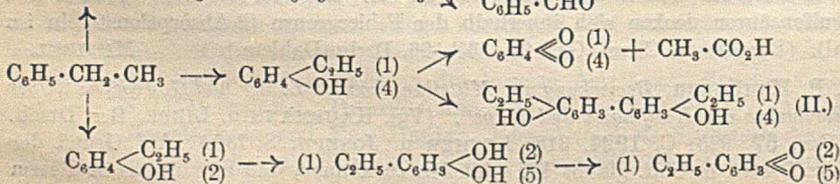
Lösungsm. das Rhodanchlorid monomolekular vorliegt. Im übrigen werden die Verss. vom Vf. fortgesetzt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 60. 58—59.) JOSEPHY.

Fr. Fichter und Max Rinderspacher, *Die elektrochemische Oxydation der Benzolhomologen*. IV. *o*-Xylol. (III. vgl. S. 999.) *o*-Xylol wurde in 2-n. H_2SO_4 , an PbO_2 -Anode mit Diaphragma, mit 0,008 Amp./qcm, bei 90° oxydiert. Aufarbeitung nach Red. der gebildeten Chinone mit wss. SO_2 -Lsg. unter Druck. Erhalten bei verschiedenen Strommengen (Stoffausbeuten): 17,7—23,5% *o*-Toluylaldehyd, Kp. 200° (Oxim. F. 49°); 7,7—9,7% *o*-Toluylsäure, F. 104°; Spuren bis 5,8% *asymm.* *o*-Xylenol (Tribromderiv., F. 169°); 33,1—44,2% *Di-o*-xylenole, $[-C_6H_2(CH_3)_2(OH)]_2$, Kp.₁₂ 180 bis 240°, kolophoniumartig, l. in NaOH; 7,3—13,2% Toluchinon, isoliert als Tribromderiv., $C_7H_3O_2Br_3$, goldgelbe Blättchen aus A., F. 234°; bis 1,3% *m*-Xylochinon, isoliert als Dibromderiv., $C_8H_6O_2Br_2$, goldgelbe Blättchen aus A., F. 174°. Das *o*-Xylol war sorgfältig gereinigt; auch könnte ein etwaiger Gehalt an *m*-Xylol das Auftreten von *m*-Xylochinon nicht erklären, da dieses bei anod. Oxydation von *m*-Xylol nicht entsteht (1. Mitt.). Verss. unter Acetonzusatz geben etwas mehr Aldehyd u. weniger Chinone. — Die Bldg. von *m*-Xylochinon ist am besten zu verstehen, wenn man annimmt, daß *asymm.* *o*-Xylenol zunächst zu 3,4-Dimethylchinol (I.; vgl. BAMBERGER u. BLANGEY, LIEBIGS Ann. 384. 284. 317 [1911]) oxydiert wird. In der h. Säure isomerisiert sich I. wie alle Chinole zu *m*-Xylohydrochinon, welches weiter zum Chinon oxydiert wird. Diese Hypothese, welche ein gutes Verf. zur Trennung von Toluchinon



u. *m*-Xylochinon bietet, hat sich als richtig erwiesen. *o*-Xylenol, mit *o*-Xylol verd., wurde in n. H_2SO_4 , an PbO_2 -Anode, mit 0,0066 Amp./qcm, bei 20° oxydiert, dann mehrmals mit wenig Ä. ausgezogen, wobei das in Ä. wl. I. zurückbleibt. Leitet man jetzt Dampf ein, so wird I. umgelagert, u. nach Zusatz von $FeCl_3$ geht *m*-Xylochinon über. Die Ausbeute beträgt allerdings nur 4—5% u. wird bei abnehmender Stromdichte etwas besser. Bei höherer Stromdichte wird I. offenbar zu Toluchinon oxydiert. — Schließlich wurde auch I. selbst isoliert. Nach Entfernung der in Ä. ll. Prodd. wird es durch 20-maliges Ausäthern als dickes, dunkles Öl erhalten, gibt mit Zinkstaub u. NH_4Cl die Chinolrk., mit *o*-Nitrophenylhydrazin die betreffende Azoverb. vom F. 135° (BAMBERGER) u. mit sd. verd. H_2SO_4 *m*-Xylohydrochinon. (Helv. chim. Acta 10. 40—45.) LINDENBAUM.

Kashida Ono, *Die elektrochemische Oxydation der Benzolhomologen*. V. *Äthylbenzol*. (IV. vgl. vorst. Ref.). 1. *Äthylbenzol*, in n. H_2SO_4 , an PbO_2 -Anode ohne Diaphragma, mit 0,00686 Amp./qcm u. 4 Farad/Mol., bei 70° oxydiert. Erhalten: ca. 1% Benzaldehyd; ca. 0,4% Acetophenon; Spuren *p*-Äthylphenol (?); Spuren Acetophenonpinakon, $C_{16}H_{18}O_2$ (I.), F. 120—121°; Spuren Äthylchinon, identifiziert als Äthylhydrochinon, F. 112° (Diacetat, F. 71°); Essigsäure. Der größte Teil des Äthylbenzols wird offenbar völlig verbrannt. — 2. Oxydation in Aceton + 2-n. H_2SO_4 , an PbO_2 -Anode ohne Diaphragma, mit 0,009 Amp./qcm u. 4 Farad/Mol., unter Kühlung. Erhalten: Spuren Benzaldehyd; 2,42% Acetophenon; 1,78% *p*-Äthylphenol, F. 45—46°; 0,04% Methylphenylcarbinol, Kp.₇₅₈ 202—204° (Phenylurethan, F. 94°); 0,74% Benzochinon, isoliert als Hydrochinon; 3,37% Äthylchinon, identifiziert wie oben; 3,50% *Di-p*-äthylphenol, $C_{16}H_{18}O_2$ (II.), Kp.₁₀ 205—220°, Nadelchen aus wss. $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_3 \rightarrow C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3$ $\begin{matrix} \nearrow C_6H_5 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot C(CH_3)(OH) \cdot C_6H_5 \text{ (I.)} \\ \searrow C_6H_5 \cdot CHO \end{matrix}$



A., F. 131°, mit FeCl_3 in A. olivgrün. Das Hauptoxydationsprod. bilden Harze von teilweise phenol. Natur. — Zur Aufklärung des Rk.-Verlaufs wurden *p*- u. *o*-Äthylphenol der anod. Oxydation bei 20–30° unterworfen. Die *p*-Verb. lieferte viel Harze, ferner II., Benzochinon (nach Zusatz von FeCl_3), Essigsäure. Die *o*-Verb. lieferte nach Zusatz von FeCl_3 Äthylchinon. — Den Gesamtverlauf der Oxydation gibt obiges Schema wieder. Das Methylphenylcarbinol kann auch sekundär durch kathod. Red. des Acetophenons entstanden sein; ein solcher Rk.-Verlauf ist wegen des konstanten Auftretens von I. sogar wahrscheinlich. (Helv. chim. Acta 10. 45–52.) LB.

Fr. Fichter und Max Rinderspacher, Elektrochemische Oxydation der Phenole. Symm. *m*-Xylenol, Thymol und isoeugenolschwefelsaures Kalium. 1. Im Anschluß an die anod. Oxydation des asymm. *m*-Xylenols (FICHTER u. MEYER, Helv. chim. Acta 8. 79; C. 1925. I. 1591) wurde die des *symm. m*-Xylenols untersucht, u. zwar in 2-n. H_2SO_4 , an PbO_2 -Anode ohne Diaphragma, mit 0,0071 Amp./qcm, bei ca. 70°. Nach Red. mit SO_2 aufgearbeitet. Von 12,2 g wurden mit 5,36 Amp.-Std. 3,2 g oxydiert unter Bldg. von 1,1 g *m*-Xylochinon, F. 72–73°, u. 2,2 g *Di-m*-xylenolharz. Ersteres isoliert als *m*-Xylohydrochinon, Nadeln aus Toluol, F. 150°, übergeführt in *Dibrom-m*-xylochinon, F. 174°. Bei Zusatz von Aceton steigt die Ausbeute an *m*-Xylochinon, aber das *Di-m*-xylenolharz wird infolge Kondensation mit Aceton in Alkali unl. Ein besseres Harz erhält man bei Verflüssigung des *m*-Xylenols mit *o*-Xylol. Ein großer Teil davon dest. im Hochvakuum, u. die durchsichtig erstarrende Fraktion 185–190° stimmt auf $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_2$. — 2. *Thymol* in 2-n. H_2SO_4 , an PbO_2 -Anode ohne Diaphragma, mit 0,01 Amp./qcm, bei 60° oxydiert (vgl. FICHTER u. STOCKER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2018 [1914]). Erhalten: 5,94–7,27% *Thymohydrochinon*, F. 139,5°. Hauptprod. ist eine harzige M., welche in eine alkalil. u. alkaliunl. Fraktion getrennt wird. Erstere liefert 4,67–6,25% *Dithymolhydrat*, $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$, aus verd. A., F. 140°, wasserfrei 165°. Letztere (66,3–74,3%) kristallisiert nicht, hat aber ebenfalls annähernd die Zus. $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_2$. Hier wie beim *symm. m*-Xylenol entsteht das hochmolekulare Oxydationsprod. aus dem Diphenol, nicht aus dem Hydrochinon oder Chinon. — 3. Bei Wiederholung der Verss. von FICHTER u. CHRISTEN (Helv. chim. Acta 8. 332; C. 1925. II. 166) wurde auch aus *isoeugenolschwefelsaurem K* ein diphenolartiges braunes, amorphes Nebenprod. erhalten, vielleicht eine *Divanillinsäure*, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_8$. Dessen Bldg. steigt mit zunehmender Strommenge. So lieferten 10 g Material mit 6,7 Amp.-Std. unter Verbrauch von 4,8 g Isoeugenol 2,23 g *Vanillin*, 0,21 g *Vanillinsäure* u. 1 g *Divanillinsäure*. (Helv. chim. Acta 10. 102–06. Basel, Univ.) LINDENBAUM.

Tudor Williams Price, Die Zerlegung substituierter Carbamylchloride durch Oxyverbindungen. III. *Der Einfluß der substituierenden Gruppen.* (II. vgl. Journ. Chem. Soc. London 1926. 653; C. 1926. I. 3318.) Die untersuchten Carbamylchloride wurden durch Umsetzung von Phosgen mit den entsprechenden Anilinen hergestellt. *Phenyl-n-propylcarbamylchlorid*, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{ONCl}$, aus PAe., F. 45,5–46°; *Phenylisopropylcarbamylchlorid*, aus PAe., F. 90–90,5°; *Phenyl-n-butylcarbamylchlorid*, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{ONCl}$, Kp.₂₀ 165–166°; *Phenylisobutylcarbamylchlorid*, Kp.₁₉ 149–151°; *Phenylisobutylcarbamylchlorid*, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{ONCl}$, Kp.₁₀ 153–153,5° u. *o*-Tolyläthylcarbamylchlorid, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{ONCl}$, aus PAe., F. 36,5–37°. Die Verss. der Zers. mit absol. A. wurden in der in I. Mitt. geschilderten Weise ausgeführt u. der Geschwindigkeitskoeffizient aus der Menge des unveränderten Carbamylchlorides nach

$$k = 1/(t_2 - t_1) \cdot \log_e \{(a - x_1)/(a - x_2)\}$$

berechnet, wo t_1 gleich 5 Min. nach dem Einbringen der Versuchsröhren in ein Bad von 100° ist. Für k u. Verb. mit gerader Kette folgt die Reihe Äthyl > *n*-Butyl > *n*-Propyl > Methyl; für die Isoverb. Isopropyl > Isoamyl > Isobutyl. Ersatz der CH_3 -Gruppe durch C_6H_5 vermindert die Reaktionsfähigkeit weitgehend, ebenso wirken

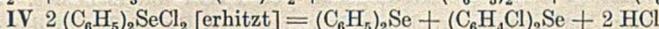
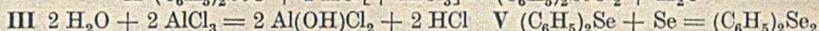
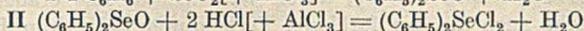
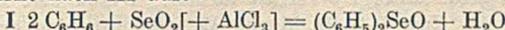
auch Benzyl u. TolyI verringern. Die Werte für k sind in einer Tabelle zusammengestellt. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 3230—33. Bradford, Techn. Coll.) TAUBE.

Kenneth Knight Law, *Einige neue Organozinnverbindungen*. Tribenzylstannichlorid (SMITH u. KIPPING, Journ. Chem. Soc. London 101. 2557; C. 1913. I. 1276) gibt mit Na in Toluol *Hexabenzylstannan*, $C_{42}H_{42}Sn_2 = (C_6H_5 \cdot CH_2)_3 \cdot Sn \cdot Sn \cdot (C_6H_5 \cdot CH_2)_3$ aus Aceton, F. 147—148°. Mit Jod in bzI. Lsg. entsteht Tribenzylstannijodid. Aus Dibenzyläthylstannijodid mit Mg-n-Butylbromid *Dibenzyläthylbutylstannan*, $C_{20}H_{28}Sn = Sn(C_2H_5)(C_4H_9)(CH_2 \cdot C_6H_5)_2$, Kp.₉ = 207—209°, Kp._{2,5-3} 175 bis 180°. Als Nebenprod. entsteht durch Verunreinigung des Ausgangsmaterials mit Benzyläthylstannijodid *Benzyläthyltributylstannan*, $C_{17}H_{30}Sn$, Kp.₉ 175—180°, Kp._{2,5-3} 118—122°. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 3243. Nottingham, Univ. Coll.) TAUBE.

Samuel Coffey, *Die Mercurierung aromatischer Verbindungen*. III. *p*- und *m*-Nitrotoluole. (II. vgl. Journ. Chem. Soc. London 1926. 637; C. 1926. I. 3221; vgl. ferner Chem. Weekblad 23. 194; C. 1926. II. 561). Untersucht wurde die Mercurierung des *p*- u. *m*-Nitrotoluols. Die erstere Verb. gibt bis zu 80% an 3-Monomercuriderivv., während die gewöhnliche Substitution fast ausschließlich in der 2-Stellung eintritt. Das Verhältnis von 2- zu 3-Acetoxymercuri-4-nitrotoluol wurde durch die Überführung über die Chlormercuri-*p*-nitrotoluole in die 2- u. 3-Bromnitrotoluole u. therm. Analyse dieser bestimmt. Da das Mercurierungsgemisch sich nicht einwandfrei trennen ließ, wurden die beiden Komponenten synthet. hergestellt. 2-Chlormercuri-4-nitrotoluol, aus der Sulfinsäure (PETERS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 2567 [1905]) u. aus 4-Nitro-*o*-toluidin mit Chlorsulfonsäure 4-Nitro-*o*-toluidin-5-sulfonsäure, hieraus durch Diazotieren u. Zers. mit Cu u. HCOOH 4-Nitrotoluol-3-sulfonsäure u. weiter die entsprechende Sulfinsäure u. schließlich 3-Chlormercuri-4-nitrotoluol. *m*-Nitrotoluol läßt sich wesentlich schwerer mercurieren. Aus dem Gemisch der Acetoxymercuri-*m*-nitrotoluole ließen sich durch Umwandlung in die Cl-Verbb. 4- u. 5-Chlormercuri-3-nitrotoluol isolieren u. die Anwesenheit der 6-Chlormercuriverb. durch Überführung in 6-Brom-*m*-toluidin nachweisen.

Versuche. Die Mercurierung des *p*-Nitrotoluols wurde mit Mercuriacetat bei 140° ausgeführt u. das Reaktionsprod. mit NaCl umgesetzt. Es resultierte ein Gemisch der Monochlormercuri-*p*-nitrotoluole. Die Behandlung mit Br in KBr gel. lieferte hieraus ein Gemisch der entsprechenden Brom-*p*-nitrotoluole, welches therm. analysiert wurde. Einem Ansatz von 200 g Nitrotoluol, 60 g Mercuriacetat bei 5-std. Erhitzen entsprachen 30,5% des 2-Brom- u. 69,5% des 3-Brom-4-nitrotoluols; einem Ansatz mit 270 g zu 70 g u. 13 Stdn. — 22,5% u. 77,5%. Zu Vergleichszwecken wurden hergestellt: 1. aus 4-Nitrotoluol-2-sulfonsäure über das Chlorid u. Umsetzung mit Na_2SO_3 4-Nitrotoluol-2-sulfinsaures Na, $C_7H_6O_4NSNa$, kristallisiert mit 2 H_2O , freie Säure, F. 127—128°. Hieraus mit wss. Mercurichlorid 2-Chlormercuri-4-nitrotoluol, aus Aceton, F. 230—231°. 2. Durch Sulfonierung des Nitrotoluidins mit Chlorsulfonsäure 4-Nitro-2-aminotoluol-5-sulfonsäure, kein definierter F., NH_4 - u. *K*-Salze. Die Diazotierung führt zu 4-Nitrotoluol-2-diazonium-5-sulfonsäure u. hieraus durch Erwärmen mit HCOOH u. Cu 4-Nitrotoluol-3-sulfonsäure, *K*- u. *Ba*-Salze. Diese gibt über das Sulfonylchlorid wie oben 4-Nitrotoluol-3-sulfinsäure, F. 112—113° u. weiter 3-Chlormercuri-4-nitrotoluol, aus Aceton, F. 226—227°. Die Mercurierung des *m*-Nitrotoluols mit Mercuriacetat bei 120—140° u. 12-std. Erhitzen lieferte nach Umsetzung mit NaCl u. Fraktionierung 5-Chlormercuri-3-nitrotoluol, $C_7H_6O_2NClHg$, aus Eg., F. 294° u. 4-Chlormercuri-3-nitrotoluol, aus Aceton, F. 210°, Sintern bei 207°, identifiziert als die entsprechenden Bromnitrotoluole (s. o.). Wahrscheinlich gemacht werden konnte noch die Anwesenheit von 6-Chlormercuri-3-nitrotoluol, die Identifizierung erfolgte als Bromtoluidin. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 3215—24. London, Univ. Coll.) TAUBE.

R. E. Lyons und W. E. Bradt, *Über die Darstellung von Organoselenverbindungen mittels der Friedel-Craftschen Reaktion*. Bei der Einw. von SeO_2 auf Bzl. in Ggw. von AlCl_3 entstehen als prim. Prodd. der FRIEDEL-CRAFTSschen Rk. Diphenylselenid u. Diphenyldiselenid, aber weder Phenylseleninsäure, noch Diphenylselenoxyd. — Der Gesamtverlauf der Rk. wird durch Gleichung I—V ausgedrückt. — Das sich nach I abspaltende W. wirkt nach III auf:



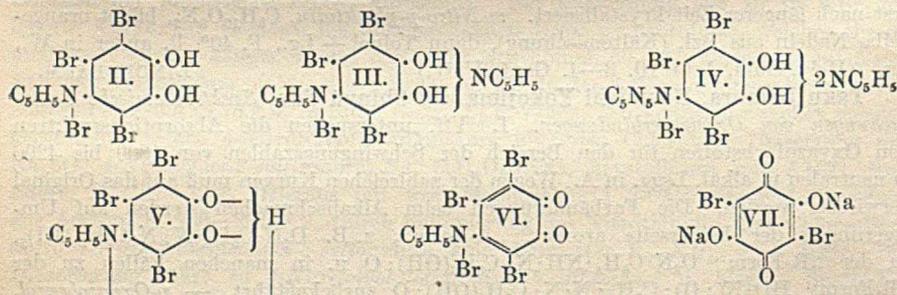
AlCl_3 unter Bldg. von HCl ein, die nach II Bldg. des Dichlorids veranlaßt, das nach IV weiter reagiert; elementares Se, das sich infolge örtlicher Überhitzung als Zers.-Prod. bilden kann, reagiert dann nach V. — Auch TeO_2 reagiert ähnlich unter Bldg. von *Diphenytellurdichlorid* (?).

Versuche. *Diphenylselenidichlorid*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SeCl}_2$; blaßgelbe Nadeln, aus absol. A. + HCl, F. 183—183,5°; l. in W., A., unl. in Bzl., Lg.; aus Aceton + 2 Moll. Krystallaceton: $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SeCl}_2, 2 (\text{CH}_3)_2\text{CO}$, weiße Nadeln, F. 127,8—127,9°; verliert das Aceton beim Erhitzen unter vermindertem Druck. — *Diphenylselenid*, Kp. 301—303°. — *Diphenyldiselenid*, goldgelbe Nadeln, aus absol. A., F. 63,5°. — *Dichlordiphenylselenid*, $(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_2\text{Se}$, weiße Krystalle, aus absol. A., F. 96,5—97,0°; l. in Ä., A., unl. in W. — Der Einfluß der Temp.-Schwankungen, sowie der Menge des verwendeten SeO_2 auf die Rk.-Prodd. wird in einer Tabelle dargestellt; Abkühlung verhindert die Bldg. von freiem Se u. Diphenyldiselenid u. begünstigt Bldg. von Diphenylselenid u. Diphenylselenidichlorid; Anwendung größerer Mengen SeO_2 verursacht Steigerung der Ausbeute. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 60. 60—63. Bloomington, Indiana, Univ.) **BUSCH.**

Frédéric Reverdin, *Über m-Nitro-p-phenetidin*. Nach D. R. P. 101 778 [1898] soll *m-Nitro-p-phenetidin*, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)^1(\text{NO}_2)^3(\text{OC}_2\text{H}_5)^4$, bei 170° schm. Diese Angabe ist unrichtig. Vf. hat nach der Vorschrift des Patents *m-Nitroacetyl-p-phenetidin*, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2$, dargestellt, Nadeln aus verd. A., F. 123°, sl. in Eg., Chlf., Aceton, ll. in Bzl., wl. in Ä., Lg. Verseifung mit h. 25°/jg. H_2SO_4 ergibt das *Sulfat* des Amins, Nadeln. Daraus durch Zerlegung mit Alkali u. Ausäthern ein dickes Öl, welches erst nach längerer Zeit krystallisiert. *m-Nitro-p-phenetidin*, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2$, bildet orange-gelbe Nadeln aus Bzl. (Kältemischung), dann Toluol + Lg., F. 40°, ll. außer in W., Lg. (Helv. chim. Acta 10. 3—4. Genf, Univ.) **LINDENBAUM.**

Taku Uemura, Naomichi Yokojima und Chinyü Tan, *Spektrochemische Untersuchungen von Oxyazoverbindungen*. I. Vff. untersuchen die Absorptionsspektren von Oxyazofarbstoffen für den Bereich der Schwingungszahlen von 1800 bis 4200 in neutralen u. alkal. Lsgg. in A. Wegen der zahlreichen Kurven muß auf das Original verwiesen werden. Die Farbänderungen beim Alkalischemachen werden auf Umlagerungen der beiderseits arom. „A-Form“, z. B. $\text{O}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}\cdot\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$, zu der „R-Form“ $\text{O}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2\text{O}$ u. in manchen Fällen zu der „B-Form“ $\text{HO}\cdot\text{N}(\text{O})\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}\cdot\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2\text{O}$ zurückgeführt. — *p-Oxyazobenzol*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}\cdot\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OH}$. Die verd. neutrale Lsg. ist gelb (A-Form), auf Zusatz von KOH Farbvertiefung (R-Form). — *Benzolazoresorcin*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}\cdot\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$ zeigt dasselbe Verhalten. — *Benzolazo-p-kresol*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}\cdot\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{OH}$. Die gelbe neutrale Lsg. (A-Form) wird mit KOH rot (R-Form). — *p-Nitrobenzolazophenol*, $\text{O}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}\cdot\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OH}$. Gelbe neutrale Lsg. A-Form, rote alkal. Lsg. R-Form. — *p-Nitrobenzolazoresorcin*, $\text{O}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}\cdot\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$, neutral rotgelb (A-Form), schwach alkal. rot (R-Form), stark alkal. blaviolett (B-Form). — *m-Nitrobenzolazoresorcin*, A- u. R-Form. — *p-Nitrobenzolazo-p-kresol*, neutral gelb (A-Form), schwach alkal. erst rot (unbeständige R-Form), dann sofort violett (B-Form). (Bull. Chem. Soc. Japan 1. 260—66. 1926. Tokio.) **OSTERTAG.**

Fritz Zetzsche und **Samuel Sukiennik**, *Einige Umwandlungsprodukte des etrabrombrenzcatechins*. Aus einer Pyridinlsg. von *Tetrabrombrenzcatechin* (I) scheiden sich nach einiger Zeit nacheinander 2 Verb. ab, eine rote von der Zus. I + 3 Py u. eine gelbe von der Zus. I + 2 Py. Die Bldg. der ersteren wird durch wenig W. begünstigt, während in völlig trockenem Py nur letztere entsteht. An der Luft oder über H_2SO_4 werden beide unter Py-Verlust farblos. Durch wss. HBr werden sie in eine farblose Verb. der Zus. I + Py, durch W. allein in eine orangefarbige Verb. übergeführt, welche auch aus der farblosen Verb. durch Einw. von Basen entsteht u. sich von derselben durch den Mindergehalt von 1 HBr unterscheidet. Umgekehrt wird die farblose Verb. durch trockenes bzw. feuchtes Py wieder in die gelbe bzw. rote Verb. umgewandelt. Die als Muttersubstanz erscheinende farblose Verb. ist ein *Pyridiniumbromid*, für welches 2 Formeln denkbar sind. Aus bestimmten Gründen bevorzugen Vff. Formel II. Die gelbe u. rote Verb. werden als *Mono-* u. *Dipyridinsalz* von II. aufgefaßt (Formeln III. u. IV.). III. entspricht in der Farbe den gelben Alkalisalzen von I. Die Rotfärbung von IV. ist bemerkenswert, ebenso daß es sich nur in Ggw. von W. bildet, obwohl es selbst wasserfrei ist u. die gefundenen H-Werte sogar etwas unter dem berechneten Wert liegen. Für die orangefarbige Verb. schließlich ergibt sich zwanglos Formel V. eines *Betains*, welches mit Säuren die dem Bromid II. entsprechenden Pyridiniumsalze liefert. — Mit $FeCl_3$ geben sämtliche Verb. nach verschiedenen Übergangsfarben schließlich eine smaragdgrüne Lsg., in welcher eine Verb. des *Chinonsalzes* VI. mit $FeCl_3$ vorliegt. In alkoh. Lsg. läßt sich die Bldg. dieses roten Salzes vorübergehend beobachten. I zeigt diese Rk. nicht. Die Chinonsalze sind gegen Säuren beständig, geben aber mit Alkalien unter Py-Abspaltung gelbrote Lsgg. — Was das Verh. von I zu anderen Basen betrifft, so liefert es mit Dimethylanilin blauviolette bis blaugüne Färbungen, dagegen mit Chinolin, Picolin, Kolidin nur gelbe Salze, die von Säuren glatt zerlegt werden. Negativ verliefen auch Verss. mit Tetrabromveratrol, Tribrompyrogallol u. dem Diacetylderiv. von I. — Bei Oxydation von I in alkal. Lsg. erhält man je nach der Alkalimenge einen grünen oder braunroten Nd. Die Natur des ersteren ist noch unbekannt, letzterer ist *bromanis-saures Na* (VII.), u. um ihn in einer Höchstaubeute von 25% zu erhalten, sind mindestens 6 Moll. Alkali erforderlich.

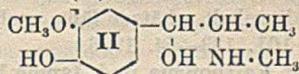
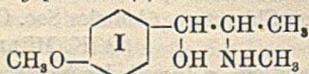


Versuche. *Monopyridinsalz des 3,4-Dioxy-2,5,6-tribromphenylpyridiniumbromids*, $C_{16}H_{12}O_2N_2Br_4$ (III.). 10 g I in 35–50 ccm gewöhnlichem Py lösen (nicht über 40°), bei Raumtemp. stehen lassen. Nach 1 bis mehreren Tagen fällt zuerst IV. aus, dann folgt III. Jetzt abgießen u. weiter stehen lassen, schließlich absaugen, über H_2SO_4 , dann KOH trocknen. Hält man ständig auf 40° , so ist die Abscheidung nach 4 Tagen beendet. Ausbeute 73%. Gelbbraune Nadeln, Zers. bei $155\text{--}157^\circ$, unl. in Bzl., CS_2 , Ä., swl. in A., Py, l. in Eg. unter Zers. Mit $FeCl_3$ in W. rötlichviolett, blauviolett, grünlichblau, in A. weinrot, rötlichviolett, blau, smaragdgrün. — *Dipyridinsalz*, $C_{21}H_{17}O_2N_3Br_4$ (IV.). Aus II. oder III. in Py-Suspension + einigen Tropfen W. (mehrere Tage). Auch direkt aus I, wenn man zunächst wie zur Darst.

von III. verföhrt u. nach Erscheinen der roten Krystalle einige Tropfen W. zuzüft. Rubinrote, lanzettförmige Tafeln oder Blättchen oder kompakte Krystalle, die bei 120° gelb werden, aber bis 260° nicht schm. Verliert bei 100° schon mehr als 1 Py. Löslichkeit u. FeCl₃-Rk. wie bei III. — 3,4-Dioxy-2,5,6-tribromphenylpyridiniumbromid, C₁₁H₇O₂NBr₄ (II.). Durch Schütteln von III., IV. oder V. mit HBr (D. 1,15) als käsiges Nd. Nadeln aus 92%ig. A. + etwas HBr, F. 242—243° (Zers.), l. in W., verd. A. (schwach gelb infolge Bldg. von V.). — Chlorid, C₁₁H₇O₂NClBr₃. Durch Schütteln von V. mit verd. HCl. Nadeln aus 92%ig. A., F. 220—222° (Zers.). — Sulfat, C₂₂H₁₄O₆N₂Br₆S. Mit verd. H₂SO₄. Seidige Nadeln, Zers. von 255° ab, wl. in W. — Das Glycerin-β-phosphat bildet Nadelchen. — 3,4-Dioxy-2,5,6-tribromphenylpyridiniumbetain, C₁₁H₆O₂NBr₃ (V.). 1. Gemisch von III. u. IV. nach beendeter Ausscheidung aus Py mit W. versetzen, stehen lassen oder kurz erwärmen oder mit V. impfen. 2. Aus II. oder einem anderen Salz in W. oder A. mit NH₄OH unter vorübergehender Bldg. einer violetten Verb. 3. Weniger gut aus I mit Py in W. oder 90%ig. A. (Raumtemp.). Orangefarbige Nadelchen, F. 208—209° (Zers.). FeCl₃-Rk. wie oben. Suspendiert man V. in feuchtem Py u. leitet HBr ein, so bildet sich IV. — Chinon des 3,4-Dioxy-2,5,6-tribromphenylpyridiniumnitrats, C₁₁H₅O₅N₂Br₃ (analog VI.). Wss. Suspension von II. oder V. mit rauchender HNO₃ versetzen. Weniger rein aus II. u. Bromwasser. Ziegelrote Nadeln, Zers. beim Erhitzen, unl. Wird von SO₂ zum Dioxysalz reduziert, von Alkalien unter Bldg. rotbrauner Lsgg. zers. Mit FeCl₃ in A. oder Ä. smaragdgrün. — Tetrabromveratrol, C₈H₆O₂Br₄. Lsg. von Veratrol in konz. H₂SO₄ mit Br versetzen, auf nicht über 55° erwärmen, einige Stdn. stehen lassen, in Ä. aufnehmen usw. Aus CCl₄, Sintern bei 148°, F. 151—152°. — Bromanilsaures Natrium, C₆O₄Br₂Na₂ + 4 H₂O (VII.). Lsg. von I in mindestens 8 Moll. 10%ig. NaOH mehrere Tage stehen lassen oder 1 Tag Luft durchleiten, bis eine Probe der Lsg. mit Säure keinen weißen Nd. mehr gibt, mit NaCl sättigen. Rotbraun. Liefert mit verd. HCl die granatrote freie Säure. Das alkal. Filtrat von VII. gibt nach Ansäuern an Ä. ein dunkles, halogenhaltiges Öl ab. (Helv. chim. Acta 10. 91—102. Bern, Univ.)

LINDENBAUM.

Georg Koller, Über die Synthese des *p*-Methoxyephedrins und des *m*-Methoxy-*p*-oxyephedrins. (Vgl. SPAETH u. KOLLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1268; C. 1925. II. 1153.) Zur Synthese des α-(*p*-Anisyl)-α-methoxy-β-methylaminopropans wird Anethol zum Dibromid bromiert, dessen dem Phenylrest benachbartes Br-Atom durch Methoxyl u. dessen β-Br-Atom durch den Methylaminrest ersetzt wird. Analog vollzieht sich die Darst. des α-(*m*-Methoxy-*p*-oxyphenyl)-α-methoxy-β-methylaminopropans, ausgehend vom Isoeugenol. — Beide Verbb. werden beim Stehen mit konz. HCl zu *p*-Methoxyephedrin (I) bzw. *m*-Methoxy-*p*-oxyephedrin (II) verseift.



Versuche. α-(*p*-Anisyl)-α-methoxy-β-methylaminopropan, C₁₂H₁₉NO₂; 8-std. Erhitzen von α-(*p*-Anisyl)-α-methoxy-β-bromopropan (dargestellt nach BOND, ERB u. FORD, Journ. Americ. Chem. Soc. 24. 327 [1902]) mit methylalkoh. Methylaminlsg. im Rohr auf 110°, Eingießen in verd. HCl, Ausäthern eines Öles (das vermutlich die verätherte Enolform des *p*-Methoxyphenyläthylketons vorstellt), Alkalisieren; Kp.₁₃ 142—143°. Geht bei ca. 12-std. Stehen mit HCl in einer CO₂-Atmosphäre in *p*-Methoxyephedrin, C₁₁H₁₇NO₂ (I), über; aus Ä., Nadeln, F. 119—120°. Chlorhydrat, C₁₁H₁₇NO₂·HCl, F. 169—170° (im evakuierten Röhrchen). — α-(*m*-Methoxy-*p*-oxyphenyl)-α-methoxy-β-bromopropan, C₁₁H₁₅BrO₃; 4-tägiges Stehenlassen einer methylalkoh. Lsg. von Isoeugenoldibromid (dargestellt nach AUWERS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 121 [1902]), Eingießen in W.; aus niedrig sd. PAc., F. 82—83° (AUWERS hatte einen Sirup erhalten). Geht beim Eintragen in 33%ig. alkoh. Methylaminlsg. in α-(*m*-Methoxy-

p-oxyphenyl)- α -methoxy- β -methylaminopropan über, das beim Stehen mit konz. HCl in einer CO₂-Atmosphäre in *m*-Methoxy-*p*-oxyephedrin, C₁₁H₁₇NO₃, verwandelt wird. Chlorhydrat, C₁₁H₁₇NO₃HCl. — Die beiden Ephedrinderivv. verhalten sich in pharmakolog. Hinsicht viel schwächer als das Ephedrin selbst. (Monatshefte f. Chemie 47. 397—402. 1926. Wien, Univ.)

W. WOLFF.

Erich Gebauer-Fülnegg und **Erich Malnič**, *Notiz über das 2,3-Dichlorchinon*. Es werden die in der Literatur beschriebenen Darstellungsverf. dieses Körpers nachgeprüft. Dabei zeigt sich, daß von den 3 von PERATONER u. GENCO (Gazz. chim. ital. 24. II. 375 [1894]) angegebenen Vorschriften nur die Einw. von SOCl₂ auf Hydrochinon sowie die Behandlung des bei dieser Rk. sich zunächst abscheidenden Dichlorids des Chinons mit SO₂, ferner die Methode von ECKERT u. ENDLER (Journ. f. prakt. Ch. [2] 104. 81; C. 1923. I. 1272) zum Ziele führt. — *Diacetyllderiv. des 2,3-Dichlorchinons*, C₆H₂Cl₂(OCOCH₃)₂, durch Einw. von Acetanhydrid, aus verd. A. Nadeln, F. 121°. — *Dimethyläther des 2,3-Dichlorchinons*, C₆H₂Cl₂(OCH₃)₂, mittels Dimethylsulfat, aus verd. A., rötlich weiße Nadeln, F. 124°. — *2,3-Dichlor-5,6-dibromchinon*, C₆O₂Cl₂Br₂; durch Behandlung mit Br, goldgelbe Blättchen, deren in A. unl. Anteil aus Bzn. Blättchen, F. 294°, liefert. (Monatshefte f. Chemie 47. 403—04. 1926. Wien, Univ.)

W. WOLFF.

Rautgundis Rotter, *Über Kondensationen ungesättigter Verbindungen mit Diazomethan*. II. Mitt. *Kondensation von Diazomethan mit Schwefelkohlenstoff und Xylochinon*. Mitbearbeitet von **Elsa Schaudy**. (I. vgl. S. 433.) Bei der Kondensation von Diazomethan mit CS₂ konnten keine definierten Rk.-Prodd. isoliert werden. — Die Kondensation von Diazomethan mit Xylochinon in Ä. analog der von v. PECHMANN u. SEEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 2209 [1899]) mit Chinon durchgeführten Rk. führte zu einer stabilen Verb. C₁₀H₁₂O₂N₄, unumkrystallisierbar. (Monatshefte f. Chemie 47. 493—95. 1926. Wien, Univ.)

W. WOLFF.

Juan M. López, *Spektrophotometrische Untersuchung von Adrenalin*. Die Absorptionsspektren im Ultraviolett der 0,005%ig. Lsg. von natürlichem u. synthet. Adrenalin in 1/10- bis 1/50-n. HCl stimmen sehr vollkommen überein. Die maximale Intensität (log I/I₁) variiert etwas mit der Säurekonz. Der Vergleich des Spektrums mit dem von Bzl., Phenol, Brenzcatechin, Benzoesäure u. Salicylsäure bestätigt die Regel von V. HENRI: Zunahme der Absorptionskoeffizienten, Verschmelzung der Banden des Bzl. u. Verschiebung nach rot mit zunehmender Substitution im Benzolkern. In 1/10- bis 1/100-n. NaOH gelöst erleidet Adrenalin im Laufe von 24 Stdn. Umwandlungen, die sich in einer Änderung des untersuchten Spektrums sowie durch Verschwinden der Gelbfärbung der Lsg. kenntlich machen. Durch Vergleich von Lsgg. mit 0,001—0,05% Adrenalingehalt wurde festgestellt, daß sich aus der Intensität (vor allem bei 2850 Å) der Adrenalingehalt schätzen läßt, auch in Ggw. von Chloreton. (Annales Soc. Cientif. Argentina 101. 133—54. 1926.)

R. K. MÜLLER.

Arthur Fairbourne und **James William Woodley**, *p*-Dimethylaminobenzylidenpentaerythrit. Pentaerythrit u. *p*-Dimethylaminobenzaldehyd geben mit 50% H₂SO₄ geschüttelt neben wenig der Di-Verb. *p*-Dimethylaminobenzylidenpentaerythrit, C₁₄H₂₁O₄N₄ F. 140° (Zers.) oder nach dem Trocknen bei ca. 180°, *Jodmethylat*, C₁₅H₂₄O₄N₄J, aus A., F. 175° (Zers.). Zu Vergleichszwecken: *Di-p-dimethylaminobenzylidenpentaerythrit-jodmethylat*, C₂₄H₃₃O₄N₂J, aus Ä., F. 220° u. *p*-Dimethylaminobenzaldehydjodmethylat, C₁₆H₁₄ON₂J, aus Ä., F. 160°. Verss., gemischte Spirane durch Kondensation der Verb. mit Benz- oder Zimtaldehyd zu erhalten, führten unter Eliminierung der Dimethylaminobenzylidengruppe zu symm. Spiranen. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 3240 bis 3241. London, Kings Coll.)

TAUBE.

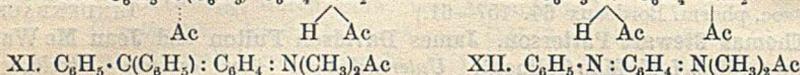
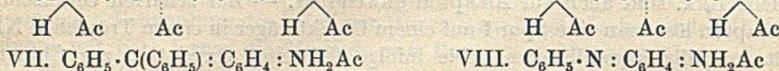
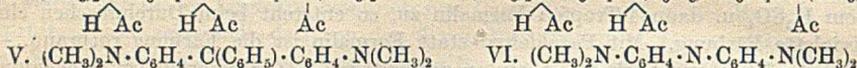
G. Denigès, *Über verschiedene Reaktionen des Dioxyphenylalanins*. Das *Dioxyphenylalanin*, C₆H₃(OH)₂·CH₂·CH(NH₂)·CO₂H (I), ist wegen seiner Beziehungen zum Alkapton des Harns (Hydrochinonessigsäure) von besonderem Interesse u. gibt

wie dieses charakterist. Farbrkk. Einige derselben sind mit denen des Alkaptons ident. So färbt sich die Lsg. in verd. NaOH beim Schütteln mit Luft braun; Schütteln mit PbO_2 liefert eine rotbraune Lsg.; I reduziert ammoniakal. AgNO_3 -Lsg. — Suspensiert man etwas I in 5 ccm W., gibt 1 Tropfen NH_4OH u. 10 Tropfen 8—10%ig. H_2O_2 zu, kocht, gibt 1 Tropfen 3—4%ig. CuSO_4 -Lsg. zu u. kocht wieder, so entsteht eine tiefbraune Färbung. — Löst man I in 2 Tropfen W. + 1 Tropfen H_2SO_4 , gibt noch 2 ccm H_2SO_4 u. dann 1 Tropfen Formalin zu, so entsteht beim Durchmischen eine tiefviolette Färbung. Mit Paraldehyd statt Formalin ist die Färbung rotbraun. — Sämtliche Rkk. sind auch auf Alkaptan anwendbar. — Zur scharfen Unterscheidung von Alkaptan löst man eine Spur I auf einem Objektträger in einem Tröpfchen NH_4OH u. läßt freiwillig krystallisieren. Die infolge teilweiser Oxydation zur Chinonverb. gelb gefärbten Krystalle besitzen u. Mk. charakterist. Formen (Abbild. vgl. Original). (Bull. soc. pharm. Bordeaux 64. 157—61.) LINDENBAUM.

Thomas Stewart Patterson, James Davidson Fulton und Jean Mc Waters **Simple (Mrs. I. F. Mac Culloch)**, *Untersuchungen über optische Überlagerung*. VII. *Dimethoxybernsteinsäurebornylester*. (VI. vgl. Journ. Chem. Soc. London 125. 2579; C. 1925. I. 832.) Zur Untersuchung wurden hergestellt: aus l-Dimethoxybernsteinsäuremethylester u. Borneol mit gasförmiger HCl *l*-Dimethoxybernsteinsäurebornylester, $\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{O}_6$, aus 75% A., F. 70° u. bei 10 cm $\alpha_D^{14} = -2,28^\circ$. Analog *d*-Dimethoxybernsteinsäurebornylester, aus verd. A., F. 103° , bei 10 cm $\alpha_D^{16} = +11,4^\circ$ u. *meso*-(*i*)-Dimethoxybernsteinsäurebornylester, aus verd. A., F. 114° , $[\alpha_D^{12,5} = +44,79^\circ$. Die Ester wurden in A., Pyridin, Bzl., Chlf. u. Äthylendibromid untersucht. Nach der Theorie von VAN T HOFF sollte das Mittel aus den Drehungen der *d*- u. *l*-Formen gleich der Drehung des *i*-Esters sein. Dieses ist auch annähernd der Fall, die Abweichungen schwanken von 0,3 bis $5,6^\circ$. Zu beachten sind jedoch folgende Tatsachen: Für jedes Lösungsm. sind zwei Ablesungen bei verschiedenen Tempp. gemacht, die Differenzen sind im Vorzeichen u. in der Größenordnung gleich. Ferner sind die Differenzen bei verschiedenen Lösungsmm. verschieden. Beides schließt das Vorliegen von Beobachtungsfehlern aus. Unters. der Differenz Δ bei verschiedenen Tempp. für Chlf. u. A. zeigen, daß bei Chlf. zwischen 22 u. $44,8^\circ$ ein Punkt liegt, bei dem $\Delta = 0$ wird, somit die VAN T HOFFschen Forderungen erfüllt sind, im Falle A. liegt dieser Punkt über 60° hinaus. Die zur Unters. angewandten Wellenlängen sind $\lambda = 5790,3, 5460,7$ u. $4358,3$. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 3224—30. Glasgow, Univ.) TANBE.

F. Kehrman, Henri Goldstein und Anton von Salis, *Konstitution und Farbe*. XIII. *Zur Frage nach der Konstitution der Triphenylmethanfarbstoffe*. (XI. vgl. KEHRMANN, Helv. chim. Acta 8. 31; C. 1925. I. 1610.) Die früher (10. Mitt.) entwickelte Auffassung von der p-chinoiden Konst. der *Triphenylmethanfarbstoffe* wird durch den Vergleich ihrer opt. Eigg. mit denen der *Indamine* u. *Indophenole* vollkommen bestätigt. Die Farbstoffe der Fuchsin- u. Auringruppe mit je 3 NH_2 - oder OH-Resten müssen allerdings ausscheiden, da die analogen Indamine u. Indophenole fehlen. Im übrigen entsprechen beide Farbstoffreihen insofern einander, als die zentrale Gruppe $\equiv \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ bei den einen durch den 3-wertigen N bei den anderen ersetzt ist. — *Malachitgrün* (I.) u. *Bindschledlergrün* (II.). Beide geben 3 Salzreihen, ein grünes einsäuriges, ein orangefarbiges zweisäuriges u. ein gelbes dreisäuriges Salz. Die Absorptionsspektren sind — von kleinen Unterschieden abgesehen — fast ident. Die opt. Ähnlichkeit entspricht etwa 2 Homologen derselben Farbstoffklasse. Während nun die ein- u. zweisäurigen Salze bei Annahme p-chinoider Konst. leicht analog formuliert werden können, ist dies für die dreisäurigen Salze äußerst schwierig. Erteilt man dem Salz von II. die zwanglose Formel III., so würde das von I. die Formel IV. mit 6-wertigem C erhalten. Nimmt man für das Salz von I. die Carboniumformel V. an u. will das von II. analog formulieren, so gelangt man zu der unwahrscheinlichen Formel VI. Es werden noch andere Möglichkeiten diskutiert. Die Frage bleibt vorläufig unentschieden. — *Doeb-*

nersches Violett u. Indamin. Sämtliche Salzlsgg. sind für spektroskop. Messungen zu unbeständig. Die einsäurigen Salze zeigen ähnliche Beziehungen wie die der Tetramethyl-deriviv. — *Fuchsimonium* u. *Phenylchinondiimonium*. Beide geben einsäurige (VII. u. VIII.) u. zweisäurige Salze (IX. ? u. X.). VIII. u. X. sind farb tiefer (bordeauxrot I. $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Ac}$ II. $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Ac}$ III. $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{N}(\text{CH}_3)_2$ IV. $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{N}(\text{CH}_3)_2$



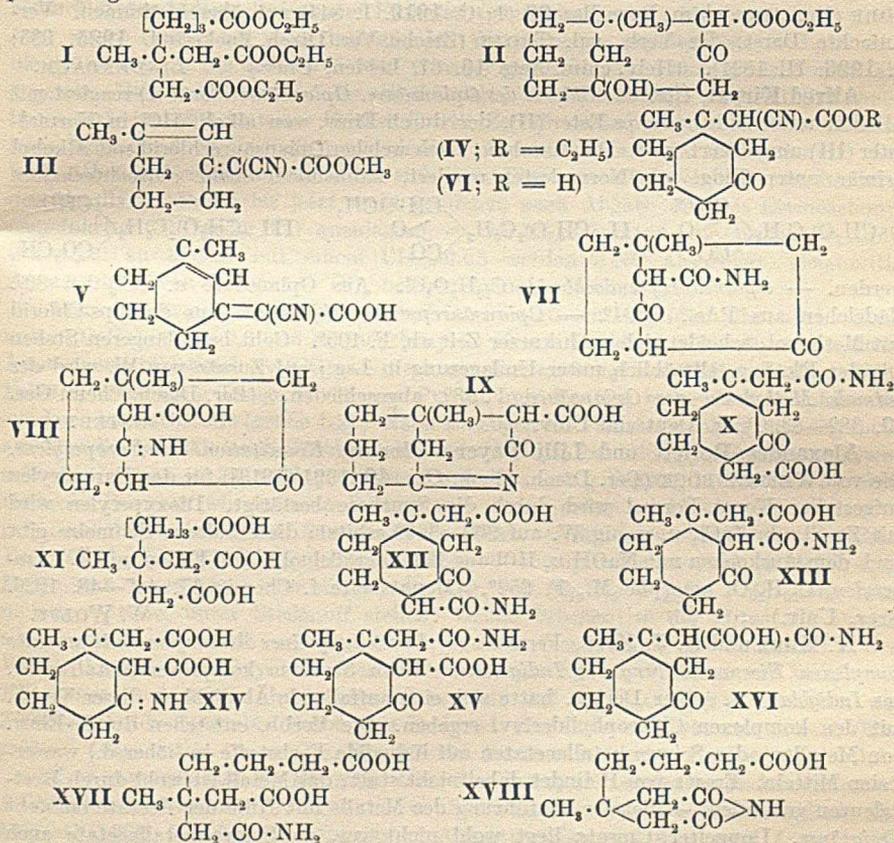
u. gelblich-blutrot) wie VII. u. IX. (goldgelb u. gelb), was auch in den Absorptionsspektren zum Ausdruck kommt. Bei beiden sind die einsäurigen Salze farb tiefer als die zweisäurigen. Bzgl. schwächerer analoger Formulierung der zweisäurigen Salze gilt das bei I. u. II. Gesagte. — *Dimethylfuchsimonium* u. *Dimethylphenylchinondiimonium*. Es konnten nur die einsäurigen Salze verglichen werden. XI. ist orangerot, XII. violettrot. — Ersatz von $\equiv\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ durch N hat durchweg geringe Farbvertiefung zur Folge. (Helv. chim. Acta 10. 33—39. Lausanne, Univ.) LINDENBAUM.

John Baldwin Shoemith und **Hannes Rubli**, *5-Methoxy- α -naphthaldehyd*. Die Synthese des Aldehyds gelingt wie folgt: α -Naphthylamin-5-sulfonsäure wird nach ROYLE u. SCHEDLER (Journ. Chem. Soc. London 123. 1643; C. 1923. III. 767) in die 1-Cyannaphthalin-5-sulfonsäure übergeführt u. diese als K-Salz mit NaOH bei 180—230° zur 5-Oxy- α -naphthoesäure, F. 235° umgesetzt. Diese gibt mit Dimethylsulfat methyliert 5-Methoxy- α -naphthoesäure, F. 228° u. hieraus mit Thionylchlorid 5-Methoxy- α -naphthoylchlorid, $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{OCl}$, Kp.₁₁ 194°, F. 80—81°. Die Red. nach ROSENEMUND mit H_2 u. Pd-BaSO₄ gibt 5-Methoxy- α -naphthaldehyd, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2$, aus PAe., F. 66°, *p*-Nitrophenylhydrazon, F. 246°, Semicarbazon, F. 246° u. Oxim, F. 104°. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 3241—43. Edinburgh, Univ.) TAUBE.

F. de Carli, *Additionsprodukte von Schwefeldioxyd und aromatischen Kohlenwasserstoffen*. II. (I. vgl. S. 1433.) *System Äthylbenzol-Schwefeldioxyd*. 2 Additionsprodd. $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{SO}_2$, F. —91° u. $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot 2 \text{SO}_2$ vom F. —78,5°. — *System Cymol-Schwefeldioxyd*. Eine krystalline Verb. mit 67,67% Cymol $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7)] \cdot \text{SO}_2$ vom F. —89°; eine weitere mit 51,17% KW-stoff $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7) \cdot 2 \text{SO}_2$ vom F. —83°. *System Tetralin-Schwefeldioxyd*. 3 Additionsprodd.: $(\text{C}_{10}\text{H}_{12}) \cdot \text{SO}_2$ vom F. —58°, enthält ca. 68% Tetralin; $(\text{C}_{10}\text{H}_{12}) \cdot 2 \text{SO}_2$, F. —66,2°, mit 50,7% KW-stoff; $(\text{C}_{10}\text{H}_{12}) \cdot 3 \text{SO}_2$ mit 40,7% Tetralin, F. —70°. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] 4. 523—30. 1926.) BENCKISER.

Ernest Harold Farmer und **John Ross**, *Die Bildung und Stabilität assoziierter alicyclischer Systeme*. III. *Die Umlagerung von „meta“ in „para“ Brücken in Ring-systemen*. (II. vgl. Journ. Chem. Soc. London 127. 2358; C. 1926. I. 911.) Durch Addition von Estern an 1-Methyl- Δ' -cyclohexen-3-on entstehen: mit Na-Malonester I, mit Na-Acetessigester II u. mit Cyanessigsäuremethylester u. Piperidin III. Das Keton gibt, wie Vff. nunmehr zeigen, mit alkoh. Na-Cyanessigsäureäthylester Methylcyclohexanonecyanessigester (IV) u. Methylcyclohexenylicyanessigsäure (V). IV gibt mit Na_2CO_3 die entsprechende Säure (VI). Durch kurzes Erwärmen mit HCl geben IV u. VI eine Verb., deren Eigg. u. Zus. durch die Formeln VII, VIII u. IX ausgedrückt werden können. VII u. VIII scheinen wegen der ausgesprochenen Stabilität der Verb. auszuscheiden, andererseits liefert längeres Erhitzen mit Alkalien eine Säure

XI, welche sich aus VII oder VIII, nicht aber aus IX bilden kann. Wird die Verseifung nach einigen Min. unterbrochen, so entstehen eine krystallin. N-haltige Säure (A) u. ein saures, N-haltiges Harz (B). B gibt mit HCl leicht eine krystallin. N-haltige Säure (C). B u. C lassen sich bzgl. ihrer Zus. durch X, XII, XIII u. XIV darstellen. (Die beiden letzten Formeln sind durch eine unwahrscheinliche Spaltung von VII u. VIII abgeleitet.) Die Abwesenheit einer Farbrk. mit FeCl₃ schließt X, XII u. XIII sowie das Isomere XV aus. Die übrigbleibende Formel XIV ist für beide Säuren unwahrscheinlich. Die einzige mögliche Formel für A unter Erhaltung des Cyclohexanringes ist XVI, welche einzig als Spaltprod. von IX auftreten kann. Ist IX die richtige Formel für die in Frage kommende dicycl. Verb., so müßte hydrolyt. Spaltung an der Doppelbindung zu Umkehrung der intramolekularen Kondensation führen u. würde die Bldg. von XVI erklären. Weitere Spaltung könnte erst nach weiterer intramolekularer Kondensation eintreten u. diese müßte, da die Spaltung mit Alkali ausgeführt wird, VII geben. Die Spaltung liefert dann X u. XVII hintereinander u. schließlich bei längerer Einw. XI. Die Säure C ist dann als das Glutarimid XVIII anzusprechen. Zusammenfassend erhellt, daß Umlagerung von „meta“-Brücken (IX) zu „para“-Brücken (VII) leicht in alkal. Lsg. vor sich geht. Obwohl IX in saurer u. neutraler Lsg. beständig ist, kann die intermediäre Existenz von VII lediglich aus den Spaltungsprodd. abgeleitet werden.



Versuche. Die Kondensation von 1-Methyl-*A'*-cyclohexen-3-on mit N-Cyanessigester liefert im neutralen Anteil 1-Methylcyclohexan-3-on-1-cyanessigsäure-

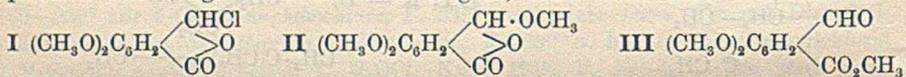
äthylester, $C_{12}H_{17}O_3N$ (IV), Kp.₂ 197°. *Semicarbazon*, $C_{13}H_{20}O_3N_4$, aus verd. A., F. 166°. Analog *1-Methylcyclohexan-3-on-1-cyanessigsäuremethylester*, $C_{11}H_{15}O_3N$, Kp.₂ 185°, *Semicarbazon*, $C_{12}H_{18}O_3N_4$, aus verd. A., F. 183°. Im sauren Anteil: *1-Methylcyclohexenyliden-3-cyanessigsäure*, $C_{10}H_{11}O_2N$ (V) aus Aceton, F. 183°, *Methylester*, Kp.₂ 165—170° (l. c.). Aus IV mit Na_2CO_3 *1-Methylcyclohexan-3-on-1-cyanessigsäure* $C_{10}H_{13}O_3N$ (VI) aus Chlf.-PAe. F. 106°. Hieraus mit 15% HCl in der Wärme *Propan-1,3,7-tri⁴-6-keto-4-methyl-3,4,5,6-tetrahydroxyridin-5-carbonsäure*, $C_{10}H_{13}O_3N$ (IX), aus Essigester, F. 181°, *Dibromderiv.*, $C_{10}H_{13}O_3NBr_2$, F. 186°. IX gibt 20 Stdn. mit 10% KOH erhitzt β -Methylpimelin- β -essigsäure, 5 Min. analog behandelt a) *1-Methylcyclohexan-3-on-1-malonamidsäure*, $C_{10}H_{15}O_4N$ (XVI) aus Aceton, F. 151° unter CO_2 -Verlust, Erwärmen mit 15% HCl liefert IX zurück u. b) einen Sirup, welcher im wesentlichen aus β -Methylpimelinsäure- β -acetamid besteht. Hieraus mit 15% HCl β -Methylglutarimid- β -buttersäure, $C_{10}H_{15}O_4N$ (XVIII), aus Essigester, F. 139°. Zu Vergleichszwecken wurde die Verb. aus β -Methylpimelin- β -essigsäureanhydrid (l. c.) durch Behandeln mit NH_3 u. Verkochen mit 10% HCl hergestellt. (Journ. Chem. Soc. London 1926. 3233—40. London, Imp. Coll.)

TAUBE.

J. J. Blanksma, *Über das Oxymethylfurfurol*. Die Bemerkung REICHSTEIN'S (S. 896), daß die Eigg. des Oxymethylfurfurols von den Literaturangaben abweichen, ist nicht ganz richtig, da die Befunde REICHSTEIN'S mit denjenigen von MIDDENDORP (Rec. trav. chim. Pays-Bas 38. 1; C. 1919. I. 844) gut übereinstimmen. Vereinfachte Darst. der Verb. vgl. TROJE (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1925. 635; C. 1926. II. 1891). (Helv. chim. Acta 10. 67. Leiden, Univ.)

LINDENBAUM.

Alfred Kirpal, *Über das Chlorid der Opiansäure*. Opiansäurechlorid (I) reagiert mit Alkohol unter Bldg. von ps-Ester (II), der durch Einw. von alkoh. HCl in Normalester (III) umgelagert wird. Die Annahme, nach welcher Opiansäurechlorid mit Alkohol primär unter Bldg. von Normalester reagiert, kann nicht mehr aufrechterhalten



werden. — *Opiansäurepseudochlorid*, $C_{10}H_9O_4Cl$. Aus Opiansäure u. PCl_5 bei 80°. Nadelchen aus PAe., F. 94°. — *Opiansäurepseudomethylester*. Aus dem ps-Chlorid mit Methanol; scheidet sich nach kurzer Zeit ab, F. 105°. Geht beim längeren Stehen mit der Rk.-Lsg. allmählich unter Umlagerung in Lsg.; auf Zusatz von W. wird der normale Methylester der Opiansäure, F. 83°, abgeschieden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 60. 382—83. Prag, Deutsche Univ.)

OSTERTAG.

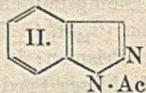
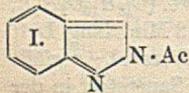
Alexander Rollett und **Lilli Bayer**, *Über die Konstitution des Furoperylens*. Die von WEITZENBÖCK (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1994 [1913]) für das Furoperylen aufgestellte Konst.-Formel wird durch die Synthese bestätigt. Dioxypyrylen wird mit Zn-Staub, $ZnCl_2$ u. wenig W. auf 300—320° erhitzt; die erhaltene Schmelze gibt nach dem Auskochen mit NaOH u. HCl aus Bzl. oder Toluol durch Fällen mit Ä. *Furoperylen*, $C_{20}H_{10}O$, amorphe M., F. 252°. (Monatsh. f. Chemie 47. 447—48. 1926. Graz, Univ.)

W. WOLFF.

K. Kunz und **A. J. Kreß**, *Versuche zur Darstellung eines Atmungsmodells an einer komplexen Eisenverbindung des Indigblaus*. Beim Studium komplexer Metallverb. des Indigblaus u. seiner Derivv. hatte sich eine auffallende Ähnlichkeit dieser Verb. mit den komplexen Chlorophyllderivv. ergeben. Die Verb. entstehen durch Einw. von Metallen oder Schwermetallacetaten auf indigoide Farbstoffe in höhersd., wasserfreien Mitteln. Ersatz von H findet dabei nicht statt; das Metall ist wohl durch Restvalenzen gebunden. — Bei der Einführung des Metalls mit Hilfe der Acetate entsteht *Essigsäure*. Doppelter Umsatz liegt wohl nicht vor, da Schwermetallacetate auch für sich beim Erwärmen in wasserfreien Mitteln ihr Metall abgeben, wobei der Rest $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot$ zuletzt als Essigsäure erscheint. Erwärmt man *Silberacetat* in reinstem

in beiden Ringen abhängt. Leitet sich das Acyl von einer Halogen- oder Cyanfett-säure ab, so ist eine labile Verb. nicht faßbar. Umgekehrt wird aus dem mäßig beständigen labilen Benzoylindazol durch ein NO_2 in o eine sehr beständige Verb., während NO_2 in m entgegengesetzt wirkt u. NO_2 in p keinen merklichen Einfluß ausübt. — Um die Wrkg. eines negativen Substituenten in der Benzolhälfte kennen zu lernen, wurden die Acylderivv. des 6-Nitroindazols untersucht. Im wesentlichen finden sich dieselben Verhältnisse wie bei der Stammverb.: Labile Formen gechlorter Acylderivv. sind nicht erhältlich; der Gegensatz zwischen o- u. p-Derivv. einerseits, m-Derivv. andererseits tritt sowohl bei den Nitrobenzoyl- wie bei den Toluylderivv. hervor. In einigen Fällen setzt das NO_2 in 6 die Beständigkeit der labilen Acylderivv. herab, denn das Acetylderiv. ist sehr unbeständig (v. AUWERS u. SCHWEGLER), die labilen Formen des m-Nitrobenzoyl- u. m-Toluylderiv. sind nicht erhältlich, u. das labile o-Nitrobenzoylderiv. ist weniger beständig als beim Indazol selbst. — Bei den Nitrobenzoylderivv. des 4-Chlor- u. 7-Nitroindazols sind die Erscheinungen ähnlich. — Die Stellung von Substituenten beeinflußt die Beständigkeit der labilen Acylindazole stärker als ihre Natur. Ein Substituent in 3 verhindert deren Bldg. meist (Ausnahmen vgl. v. AUWERS u. LOHR, Journ. f. prakt. Ch. [2] 108. 301. 311; C. 1925. I. 1196), während ein solcher in 5 ihre Haltbarkeit erhöht. — Das Acetyl-7-nitroindazol war bisher nur in einer Form von F. 132,5—134° erhalten worden (v. AUWERS u. SCHWEGLER), welche man, da sie bei höherer Temp. beständig war, für die stabile Form gehalten hatte. Als Vff. nun die Verb. zwecks Bromierung mit 1 Br_2 in Eg. kurz kochten, trat nicht Bromierung, sondern Isomerisierung zu einer bei 147° schm. Verb. ein. Wurde die tiefer schm. Verb. mit dieser geimpft, so schmolz sie ebenfalls bei 147°. Sie ist also die labile u. die neue Verb. als die echte stabile Form anzusehen. Die Keimwrkg. ist hier nur gering, denn das labile Isomere konnte von neuem dargestellt werden u. war jahrelang haltbar. Dagegen wird es von sd. Nitrobenzol (2 Stdn.) isomerisiert. Bemerkenswert ist, daß hier auch das stabile Isomere von trockenem HCl (allmählich in Ä., sofort in Bzl.) verseift wird, während sonst die stabilen Formen von diesem Agens nicht angegriffen werden (v. AUWERS u. ALLARDT).

Obwohl bisher nur die Konst. der 1-Acylindazole durch Synthese sichergestellt ist (v. AUWERS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 2081; C. 1926. I. 665), dürfte die Auffassung der Isomeren als 2-Derivv. kaum zweifelhaft sein. Die Umlagerung beruht also auf Wanderung der Acyle vom 2-N zum 1-N, u. es liegt nahe, die verschiedene Leichtigkeit, mit welcher diese Rk. eintritt, auf verschiedene Haftfestigkeit der Acyle zurückzuführen, welche ihrerseits sowohl von der Natur der Acyle wie von der Beschaffenheit (relativen Basizität) der N-Atome abhängen wird. In längeren theoret. Erörterungen (vgl. Original) wird indessen dargelegt, daß genanntes Moment wahrscheinlich nicht ausschlaggebend ist. Das Hauptmotiv für die Umlagerung der Acylindazole liegt, wie schon v. AUWERS (l. c.) hervorgehoben hat, vermutlich darin, daß das „naphthoide“ System I. in das „benzoide“ System II. überzugehen bestrebt ist. Denn daß I. weniger gesätt. u. daher labil ist, hat die spektrochem. Unters. bewiesen (v. AUWERS, LIEBIGS Ann. 437. 74; C. 1924.



II. 2259, u. l. c.). Andere Faktoren spielen nur insofern eine Rolle, als sie genanntes Bestreben beeinflussen, u. sind noch wenig erkannt. Am schwersten ist die „Keimwrkg.“ zu erklären, d. h. daß in anscheinend ganz beständigen Moll. die Acylwanderung durch eine Spur des Isomeren ausgelöst wird. — Über weitere Ergebnisse der Unters. ist zu sagen: 1. Befindet sich in der Benzolhälfte des Indazols an beliebiger Stelle ein NO_2 , so läßt sich Halogen nur in Stellung 3 einführen. 2. Während sich 6-Nitroindazol u. sein 1-Methylderiv. durch Na_2S zu den Aminen reduzieren lassen, versagt das Verf. beim 2-Methylderiv. 3. 6-Nitroindazol liefert bei der Methylierung ent-

gegen früheren Angaben (v. AUWERS u. SCHWEGLER) 1- u. 2-Deriv. 4. Die 6-Nitroindazol-*N*-carbonsäureester zerfallen schwerer u. weniger glatt in *N*-Alkylnitroindazole u. CO₂ als die Deriv. des Indazols selbst.

Versuche. 6-Chlor-2-aminotoluol, Kp.₁₃ 121°. Benzoylderiv., Nadeln aus Xylol, F. 169—170°. — 4-Chlorindazol, C₇H₅N₂Cl. Aus vorigem Benzoylderiv. wie üblich. Seidige Nadeln aus Toluol, F. 156°, meist l., auch in h. W., wl. in k. verd. Säuren. — 1-Acetylderiv., C₉H₇ON₂Cl. Mit h. Acetanhydrid. Nadeln aus A., F. 66,5 bis 67,5°, ll. — 2-Acetylderiv. Aus dem Ag-Salz u. CH₃COCl in Ä. bei -10°. Nadeln aus Ä., F. 93—94° unter Umlagerung, ll. — 1-*o*-Nitrobenzoylderiv., C₁₄H₈O₃N₃Cl. Durch Verschmelzen mit dem Chlorid. Gelbliche Nadeln aus Toluol, F. 174°, kaum l. in A., zl. in Aceton, Bzl. — 2-*o*-Nitrobenzoylderiv. Wie oben. Grünliche Nadelchen aus Aceton, F. 192—194° (Umlagerung). — 1-*p*-Nitrobenzoylderiv., C₁₄H₈O₃N₃Cl, gelbliche Nadeln aus Toluol, F. 181—182°, unl. in A., wl. in Ä., zl. in Bzl., ll. in Aceton. — 2-*p*-Nitrobenzoylderiv., grünliche Nadelchen, F. 154° in vorerhitztem Bade (Umlagerung), unl. in A., Ä., l. in Aceton. — 3-Chlor-4-nitroindazol, C₇H₄O₂N₃Cl. Durch Chlorierung in h. Eg. Gelbe, seidige Nadeln aus A., F. 215°, ll. in A., Eg. — 3-Brom-4-nitroindazol, C₇H₄O₂N₃Br, gelbe Nadelbüschel aus Eg., F. 220—221°, l. in A., Eg., Aceton. — 3-Chlor-5-nitroindazol, C₇H₄O₂N₃Cl, Kryställchen aus Eg. oder A., F. 209 bis 215°. — 3-Brom-5-nitroindazol, C₇H₄O₂N₃Br, gelbe Nadelchen aus A. oder Eg., F. 223—224°.

6-Nitroindazol. Nach v. AUWERS u. SCHWEGLER. 1 Teil löst sich erst in 20 Teilen w. 2-n. NaOH. — Methylierung mit (CH₃)₂SO₄ in h. verd. NaOH. Die Lsg. des Prod. in h. Bzl. (Kohle) scheidet beim Erkalten 43% fast reines 2-Methylderiv. ab, gelbe Nadeln aus W., F. 159°, l. in ca. 10 Teilen h. Bzl. Rückstand der Bzl.-Mutterlauge liefert 40% 1-Methylderiv., aus W., F. 116—118°, l. in ca. 1 Teil h. Bzl. — 1,2-Dimethyl-6-nitroindazoliumjodid. Aus dem 2-Methylderiv. mit CH₃J u. etwas CH₃OH (100°, 15 Stdn.). Rötliche Krystalle aus W., mit A. auskochen, F. 216—217°. Zerfällt bei 215—220° schnell in CH₃J u. 1-Methylderiv. — 3-Chlor-6-nitroindazol, C₇H₄O₂N₃Cl. Mit Cl in h. Eg. Gelbliche Nadeln aus 50% ig. Essigsäure, F. 200°, ll. in CH₃OH, zl. in Ä., Bzl. — 3-Brom-6-nitroindazol, C₇H₄O₂N₃Br, gelbliche Nadeln u. Blättchen aus Eg., F. 228—230°, ll. in h. Toluol, zl. in CH₃OH, Eg. — 1-Acetylderiv., C₉H₆O₃N₃Br. Mit h. Acetanhydrid. Nadeln aus Aceton, F. 168°, swl. in h. CH₃OH, zl. in Ä. — 3-Jod-6-nitroindazol, C₇H₄O₂N₃J. Mit J in 2-n. NaOH-Lsg. 3 Tage schütteln, mit Essigsäure fällen. Gelbliche Nadelchen aus verd. Essigsäure, F. 259—261°. — 6-Nitroindazol-1-carbonsäuremethylester, C₉H₇O₄N₃. Mit sd. ClCO₂CH₃ (3 Stdn.). Gelbliche Nadelchen aus CH₃OH, F. 169°, wl. in A., zl. in Eg. — Äthylester, C₁₀H₉O₄N₃. Analog, auch aus vorigem mit sd. absol. A. Gelbliche Nadeln aus A., F. 147—148°, wl. in CH₃OH, zl. in h. A., Bzl. Bei 210—215° im Vakuum ist erst nach 3 Stdn. die CO₂-Entw. beendet; Rückstand liefert 6-Nitroindazol u. ein alkaliunl. Prod., aus verd. CH₃OH, F. 61—62°. — *N*-Äthyl-6-nitroindazol (?), C₉H₉O₂N₃. Aus dem Äthylester u. CH₃J (135—140°, 10 Stdn., dann 175°, 20 Min.). Nadeln aus verd. A., F. 91—93°, l. in A., Ä., Bzl., konz. HCl, unl. in Laugen. — 1-Chloracetyl-6-nitroindazol, C₉H₆O₃N₃Cl. Mit h. Chloracetylchlorid. Gelbliche Nadelchen aus Bzl., F. 149°, kaum l. in k. CH₃OH, ll. in h. Bzl. — 1-Dichloracetylderiv., C₉H₅O₃N₃Cl₂, Kryställchen aus Bzl.-PAe. (3:1), F. 137—138°, ll. in Aceton, Bzl. — 1-Trichloracetylderiv., C₉H₄O₃N₃Cl₃. Durch Erhitzen im Vakuum. Gelbliche Kryställchen aus Bzl. + PAe., F. 101—102°, leicht verseifbar. — 1-*o*-Nitrobenzoylderiv., C₁₄H₈O₃N₃. Mit dem Chlorid bei 180—185°. Nach Verreiben mit Aceton gelbliche Kryställchen aus Toluol, F. 206—207°, wl. — 2-*o*-Nitrobenzoylderiv. Darst. in k. Aceton, im trockenen Luftstrom verdunsten. Grünliche Kryställchen aus Aceton, F. 185—186° in vorerhitztem Bad (Umlagerung). — 1-*m*-Nitrobenzoylderiv., C₁₄H₈O₃N₃, gelbliche Kryställchen aus Toluol, F. 212—213°, wl. — 1-*p*-Nitrobenzoylderiv., C₁₄H₈O₃N₃, Nadelbüschel aus Nitrobenzol, F. 236—237°.

wl. — *2-p-Nitrobenzoylderiv.* Aus Ag-Salz u. Chlorid in k. Aceton, AgCl mit eisk. konz. NH_4OH entfernen. Nadeln aus Aceton, F. 220° (Umlagerung). — *1-o-Toluylderiv.*, $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_3$, gelbliche, seidige Nadelchen aus Aceton, F. 188°. — *2-o-Toluylderiv.* Aus dem Ag-Salz in k. Aceton, kolloidales AgCl mit Fullererde ausflocken. Nach Waschen mit CH_3OH F. 140—142°, swl. in CH_3OH , zl. in Aceton. Lagert sich bei 190—195° langsam um. — *1-m-Toluylderiv.*, $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_3$, gelbliche, seidige Nadeln aus Aceton, F. 159—160°, ll. in Aceton. — *1-p-Toluylderiv.*, $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_3$, Nadeln, F. 165—166°, wl. in CH_3OH , zl. in Aceton. — *2-p-Toluylderiv.*, F. 152°, bei höherer Temp. Umlagerung. — *6-Nitroindazol-1-carbonsäurechlorid*, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_3\text{N}_3\text{Cl}$. Mit COCl_2 in Aceton bei —10°. Nadeln aus Aceton, F. 140—141°, wl. in w. Ä., PAe., ll. in Aceton. — *6,6'-Dinitrokohlen säure-1,1'-diindazyld*, $\text{C}_{15}\text{H}_5\text{O}_5\text{N}_6$. Aus vorigem durch Erhitzen über den F. oder in sd. Aceton, auch durch Verschmelzen mit Nitroindazol. Nadeln, F. 257—260°, wl. oder unl. Aus vorigem u. Nitroindazol in Aceton bei —10° entstehen gelbe Nadeln, die in Bad von 190—200° sintern u. unscharf bei 215—220° schm., anscheinend ein 1,2'-Diindazyld. — *6-Nitroindazol-1-carbonsäureamid*, $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3\text{N}_4$. Aus dem Chlorid u. NH_3 -Gas in Aceton. Gelbliche Nadeln aus Eg., F. 219—220°, wl. — Analoges *Anilid*, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_4$, gelbliche Nadeln, F. 205—207°, swl. in Aceton. — *2-Carbonsäureanilid*. Aus Nitroindazol u. $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCO}$ in Aceton bei —10°. Seidige Nadeln, die in Bad von 147° zu glasiger M. sintern, wiedererstarren u. bei 205—207° schm. Bleibt auf Wasserbad unverändert, lagert sich bei ca. 120° (1 Stde.) um.

3-Brom-7-nitroindazol, $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_3\text{Br}$. Mit NaOBr oder Br in Eg. Gelbe Nadelchen aus starker Essigsäure, F. 177—178°. — *2-Acetyl-7-nitroindazol*. Nach v. AUWERS u. SCHWEGLER. Auch durch kurzes Kochen mit Acetanhydrid. Aus Ä., F. gelegentlich 135—136°. — *1-Acetylderiv.*, $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_3$, Nadeln aus Ä. oder 50%_{ig}. Essigsäure, F. 147°, ll. in Eg., Aceton, zl. in A., Ä., Bzl., wl. in Bzn. Liefert mit überschüssigem Br in h. Eg. 3-Brom-7-nitroindazol. — *2-Benzoylderiv.*, $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_3$. Darst. in k. Pyridin. Gelbe, seidige Nadeln aus Aceton, F. 185° in h. Bad, sonst tiefer, meist wl. — *1-Benzoylderiv.*, $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_3$. Durch Zusammenschmelzen der Komponenten oder aus vorigem in sd. Nitrobenzol, mit PAe. fällen. Nadeln aus CH_3OH oder A., F. 132—133°, ll. in Aceton, zl. in Eg., Bzl., wl. in A., Ä. Wird durch HCl-Gas in k. Bzl. langsam verseift. — *1-o-Nitrobenzoylderiv.* Wie voriges. Bräunliche Krystalle aus Toluol + PAe., F. 173—175°, l. in Aceton. — *2-o-Nitrobenzoylderiv.* Aus dem Ag-Salz in Aceton bei —10°. Gelbe Nadelchen aus Ä., F. 111—113°, ll. in Aceton, Bzl., zl. in A., Ä. Lagert sich bei 180° allmählich um. — *1-p-Nitrobenzoylderiv.*, gelbe Nadeln aus Toluol, F. 155—157°, ll. in Aceton. — *2-p-Nitrobenzoylderiv.*, aus Ä., F. ca. 205° (Bad von 200°) unter Umlagerung. — *6-Aminoindazol*. Aus Nitroindazol u. Na_2S in sd. verd. NaOH, aus W. (Kohle) umkrystallisieren. — *Benzylidenderiv.*, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3$. Aus den Komponenten auf Wasserbad. Lichtgraue Krystalle aus Bzl., F. 79—80°, ll. in Bzl. — *o-Oxybenzylidenderiv.*, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{ON}_3$, kanariengelbe Nadeln aus A., F. 200—201°, zl. Dessen *1-Acetylderiv.*, $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_3$; mit h. Acetanhydrid oder aus dem Ag-Salz; goldglänzende Nadeln aus Bzl. oder Toluol, F. 144—146°, zl. — *p-Methoxybenzylidenderiv.*, $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{ON}_3$, lichtgraue Krystalle aus verd. CH_3OH , F. 155—156°, ll. in A., Aceton. — *6-[p-Oxybenzolazo]-indazol*, $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{ON}_4$. Aus diazotiertem Aminoindazol u. Phenol in verd. NaOH. Rote Kryställchen aus CH_3OH , F. 253°, l. in A., unl. in Bzl. — *1-Acetylderiv.*, $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_4$, gelbe Krystalle aus CH_3OH , F. 228—230°, ll. in h. Xylol, zl. in CH_3OH , wl. in Bzl. — *1-Methyl-6-aminoindazol*, $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_3$. Aus der Nitroverb. in 70%_{ig}. A. mit h. wss. Na_2S -Lsg. Nach Umfällen aus verd. HCl + NaOH Blättchen aus W., F. 172—173°, ll. in h. W., A., Eg. — *1-Methyl-6-oxyindazol*, $\text{C}_8\text{H}_9\text{ON}_2$. Voriges in verd. H_2SO_4 diazotieren, auf 85—95° erhitzen, mit NH_4OH neutralisieren. Nadeln aus sehr verd. A., F. 215—216°, ll. in A., zl. in h. W., wl. in h. Toluol. — *2-Methyl-6-oxyindazol*. Analog aus 2-Methyl-6-aminoindazol (v. AUWERS u. SCHWEGLER). F. 167—169°. Ausbeute schlecht. —

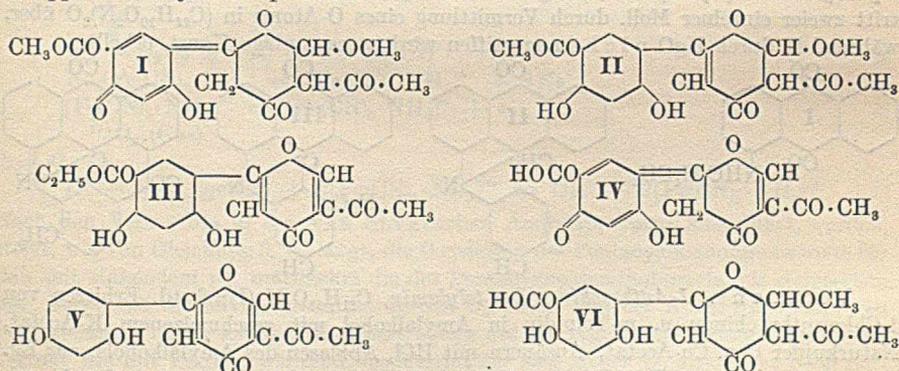
Red. von 2-Methyl-6-nitroindazol mit Na_2S lieferte eine in k. W. ll. Substanz. Hydrochlorid, Nadelchen. — *o*-Benzamino-*p*-toluylsäure, $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$, Nadeln aus A., F. 274 bis 275°, zl. in A., ll. in Aceton. Das Nitrosoderiv. ist so unbeständig, daß es nicht in die entsprechende Indazolcarbonsäure übergeführt werden konnte. (LIEBIG'S Ann. 451. 282—307. Marburg, Univ.)

LINDENBAUM.

Hubert Bradford Vickery, *Eine nützliche Verbindung des Histidins. Histidin* kann leicht u. quantitativ als *Di-Salz* der 2,4-Dinitro-1-naphthol-7-sulfonsäure in Ggw. überschüssiger Sulfonsäure isoliert werden. Geringe Mengen Mineralsäure beeinflussen nicht die Ausbeute u. die Zus. der Verb. *Di-Salz*, $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3 \cdot 2 \text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_8\text{N}_2\text{S}$; mkr. schwefelgelbe Nadeln mit $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser; Zers. bei 251—254°. Das Histidin kann hieraus nach Hydrolyse mit verd. Mineralsäuren u. Extraktion der Sulfonsäure mit Butylalkohol in reinem Zustand erhalten werden. — Das *Monosalz* des Histidins mit Sulfonsäure krystallisiert (schwierig) in Ggw. von überschüssigem Histidin aus 66%ig. A.; chromgelbe Platten mit 3 Moll. Krystallwasser. Beim Erhitzen auf 100° färbt es sich orange, sintert bei 190° u. zersetzt sich bei 212—214°. (Journ. Biol. Chem. 71. 303—07. New Haven, Connecticut Agric. Exp. Stat.)

LOHMANN.

Richard Weiß und **Karl Woidich**, *Über die Kondensation von Äthoxymethylen- β -ketonsäureestern mit Resacetophenon und ihre Beziehung zur Xanthophansäure*. Vf. schlagen vor, die von LIEBERMANN (z. B. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1392 [1904]) für die *Methylxanthophansäure* u. für deren mittels Mg-Methylat erhaltenes *Umwandlungsprod.* aufgestellten Konst.-Formeln durch die Strukturen I bzw. II zu ersetzen u. dementsprechend den von LIEBERMANN durch *Kondensation von Resacetophenon - o - carbonsäureester mit Äthoxymethylenacetessigester* dargestellten Äthylester (F. 165°) u. sein *Verseifungsprod.* (F. 185°) nach III bzw. IV zu formulieren. Dadurch erscheint die Rk. des Mg-Methylats als eine einfache tautomere Umlagerung; auch alle übrigen von LIEBERMANN ausgeführten Rkk. werden durch diese Formeln gut erklärt. — Es wird eine dem Körper vom F. 165° analoge Verb. V durch Einw. von 1 Mol. Resacetophenon auf 1 Mol. Äthoxymethylenacetessigester dargestellt, ferner eine entsprechende Verb. mittels Äthoxymethylenbenzoyl essigester. — Durch Behandlung des Mg-Methylatumlagerungsprod. der Xanthophansäure mit konz. H_2SO_4 wird nur die Estergruppe verseift, Alkohol jedoch nicht abgespalten; bei Anwendung höherer Temp. wird die Substanz zerstört u. es entsteht VI. Hierdurch ergibt sich die 6-Stellung für die mittels Mg-Methylat gegen CH_3 ausgetauschte C_2H_5 -Gruppe der Äthylxanthophansäure.

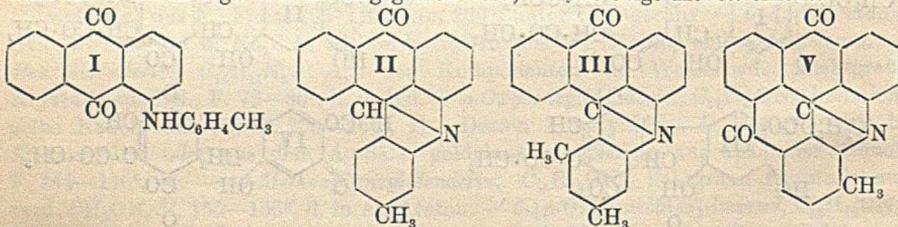


Versuche. 2-Resorcyl-5-acetyl- γ -pyron, $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_5$ (V); Kochen von Resacetophenon u. Äthoxymethylenacetessigester mit Na-Äthylatlsg., Eingießen in W., Abfiltrieren der ausgeschiedenen Xanthophansäure; aus A., F. 169—170°. Liefert mit Diazomethan eine *Verb.* vom F. 168° (aus Methylalkohol). — 2-Resorcyl-5-benzoyl-

γ -pyron, $C_{18}H_{12}O_5$, analog mit Äthoxymethylenbenzoylessigester, aus Eg., F. 180°. — Äthoxymethylenbenzoylessigester erhält man neben Benzoylessigester als auf chem. Wege untrennbares Gemisch beim Kochen von Benzoylessigester mit Orthoameisensäureester u. Acetanhydrid; Kp.₁₂ 207—212°. — Äthylumwandlungsprod. mit konz. H_2SO_4 , $C_{15}H_{14}O_8$ (VI); 25 Min. langes Erwärmen von Äthylxanthophansäureumwandlungsprod. mit konz. H_2SO_4 , Eingießen in W., aus Aceton gelbe Nadeln, Zers. bei 176°. (Monatsh. f. Chemie 47, 427—32. 1926. Wien, Univ.) W. WOLFF.

Rudolf Schenk, *Berichtigung zu der Arbeit „Über Phosphornitrilchloride und ihre Umsetzungen. I.“* In der Arbeit von SCHENCK u. RÖMER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57, 1343; C. 1924. II. 2013) sind bei der von RÖMER beobachteten Erstarrungspunktniedrigung zur Mol.-Gew.-Best. von Prodd. aus Anilin u. Piperidin u. Tri- u. Tetraphosphornitrilchlorid falsche Werte angegeben. Mit **Walter Grimme** wurden die nach der RASTschen Methode gewonnenen Ergebnisse ebullioskop. kontrolliert. — Anilid aus Triphosphornitrilchlorid, $[NP(N \cdot C_6H_5)_2]_3$, F. 267°; swl. in Campher. — Piperidid aus Triphosphornitrilchlorid, $[NP(N \cdot C_5H_{10})_2]_3$, Sinterpunkt 231°. — Phenylhydrazid aus Triphosphornitrilchlorid, F. 199—200°. — Sämtliche Prodd. sind trimer; der Molekularbau des Triphosphornitrilchlorids wird durch die Substitution des Cl durch NH_2 -Reste nicht verändert. — Anilid des Tetraphosphornitrilchlorids, $[P \cdot N(NH \cdot C_6H_5)_2]_4$, F. 244°. — Die Anilide der beiden Phosphornitrilchloride sind also voneinander verschieden; die Einw. der Amine auf Phosphornitrilchloride führt keinen Abbau zu monomeren Stoffen herbei; dieser ist nur mit Hilfe von tertiären Basen möglich. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 60. 160—61. Münster i. W., Univ.) BUSCH.

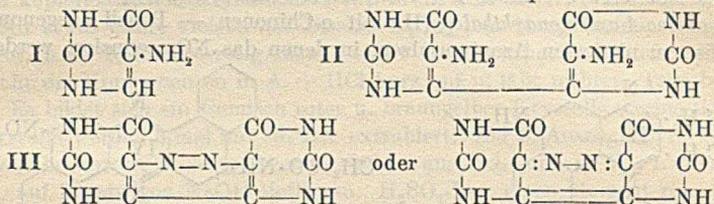
Richard Weiß und **Walter Knapp**, *Über Triphenylmethane, deren Benzolkerne miteinander verbunden sind. III. Derivate des Dicarboxyl-9-phenylacridins.* (II. vgl. S. 743.) Es werden Triphenylmethanderivv. dargestellt, in denen die Phenylgruppen in o-Stellung zum zentralen C-Atom durch 2 CO-Gruppen u. ein N-Atom miteinander verbunden sind; die Verb. sind also auch als Derivv. des 9-Phenylacridins u. des Coeramidonins aufzufassen. — 1-Chloranthrachinon wird nach ULLMANN mit Toluidin, m-Xylidin, p-Xylidin u. m-Aminobenzoesäure in Rk. gebracht u. so 1-Anthrachinonyl-m-tolylamin (I), -m-xyllylamin, -p-xyllylamin u. -m-aminobenzoesäure erhalten, welche Verb. mit Ausnahme der letzten beim Erhitzen mit H_2SO_4 W. abspalten unter Bldg. von 3-Methylcoeramidonin (II) u. den beiden Dimethylcoeramidoninen III u. IV. IV wird durch Erhitzen mit gelbem HgO unter W.-Abspaltung zu 4-Methyldicarboxyl-9-phenylacridin (V) oxydiert, III geht bei der gleichen Behandlung unter Zusammentritt zweier einzelner Moll. durch Vermittlung eines O-Atoms in $(C_{22}H_{10}O_2N)_2O$ über, während II durch HgO nicht angegriffen wird, woraus obige Konst. erhellt.



Versuche. 1-Anthrachinonyl-m-tolylamin, $C_{21}H_{15}O_2N$ (I); 6-st. Erhitzen von 1-Chloranthrachinon u. m-Toluidin in Amylalkohol mit geschmolzenem K-Acetat, Naturkupfer C u. Cu-Acetat, Ansäuern mit HCl, Abblasen des Amylalkohols; aus Eg. rote seidige Nadeln, F. 154°. — 1-Anthrachinonyl-m-xyllylamin u. 1-Anthrachinonyl-p-xyllylamin, $C_{22}H_{17}O_2N$, analog; aus Eg. rote Nadeln, beide F. 210°. 1-Anthrachinonyl-m-aminobenzoesäure, $C_{21}H_{13}O_4N$; Darst. analog, Reinigung über das Na-Salz; aus Eg. rote Nadeln, F. 282—285°. — Methycoeramidonin, $C_{21}H_{13}ON$ (II); Erhitzen von I mit 75%ig. H_2SO_4 auf 160° (1 Stde.), Eingießen in W., Neutralisieren; aus A. gold-

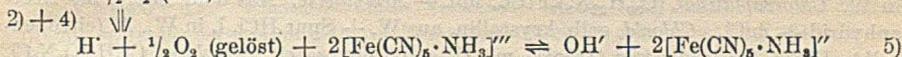
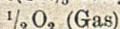
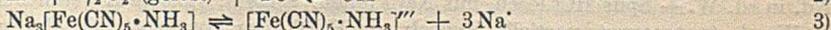
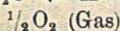
gelbe Nadeln, F. 206°. — 1,3-Dimethylcoeramidonin (III) u. 1,4-Dimethylcoeramidonin (IV), C₂₂H₁₅ON, werden analog dargestellt; aus A. braune Spieße mit grüner Fluorescenz, F. 180°, bzw. hellbraune Blättchen mit blauvioletttem Schimmer, F. 160°. — 4-Methyl-dicarbonyl-9-phenylacridin, C₂₂H₁₁O₂N (V); 1 std. Erhitzen von IV mit gelbem HgO auf 180°, Auskochen mit verd. HNO₃; fast völlig unl. in organ. Lösungsm., l. in konz. H₂SO₄ mit brauner Farbe. Unter gleichen Bedingungen gibt III die Verb. (C₂₂H₁₀O₂N)₂O. (Monatshefte f. Chemie 47. 485—96. 1926. Wien, Univ.) W. WOLFF.

Oskar Baudisch und David Davidson, *Die Oxydation von 5-Aminouracil*. Bei der Oxydation von 5-Aminouracil (I) mit Ferricyanid wird, wahrscheinlich über das 5,5'-Diaminodiuracil (II) ein tricycl. Diuracilpyridazin, C₈H₄O₄N₆ (III), erhalten. Das K-Salz von III entsteht als unl. Pulver durch Eintropfen von K-Ferricyanidlsg.



in eine alkal. Lsg. von I; hieraus mit AgNO₃ das weinrote Ag-Salz, ferner aus dem K-Salz durch Zers. mit HCl III, in orangegelben Krystallen. III schmilzt nicht unterhalb 300°, es ist unl. in den gewöhnlichen organ. Lösungsm., swl. in W., l. in konz. H₂SO₄. Beim starken Erhitzen tritt Zers. unter Bldg. eines rötlichgelben Sublimats ein, das sich mit starker Fluorescenz in W. u. in organ. Lösungsm. löst. Die Substanz wird nicht von konz. HNO₃ u. Bromwasser angegriffen u. bildet mit NaOH ein unl. rotes Na-Salz, das sich in überschüssiger Lauge zu einer gelben Fl. mit oranger Fluorescenz auflöst. (Journ. Biol. Chem. 71. 497—99.) LOHMANN.

Oskar Baudisch und David Davidson, *Katalytische Oxydationen mittels komplexer Eisensalze*. Für den Reaktionsmechanismus der Oxydation von Pyrimidinen u. Purinen mit Pentacyanoamminferroat (vgl. Journ. Biol. Chem. 64. 619; C. 1926. I. 400) werden für das System: W., Na-Pentacyanoamminferroat, O₂, organ. Mol. folgende Gleichungen aufgestellt:

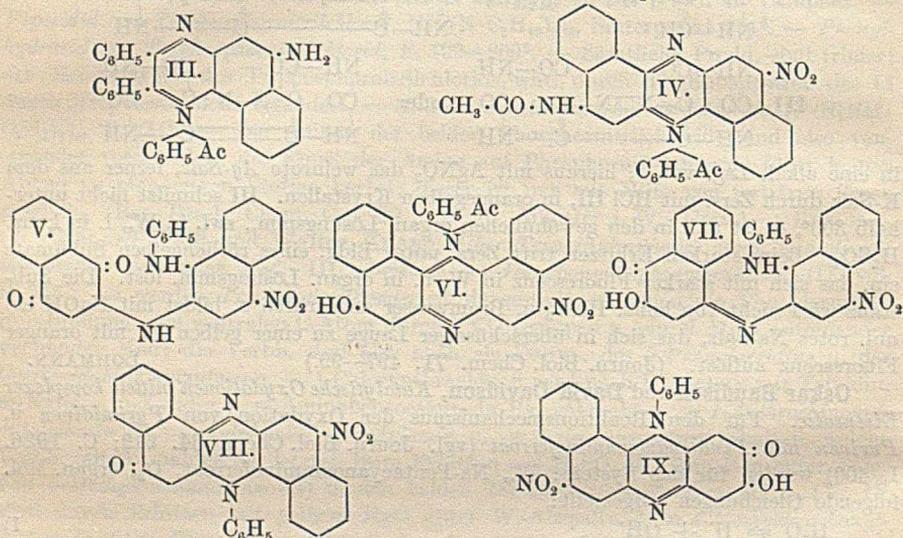


Nach den Vers., die in der VAN SLYKESchen Aminoapparatur ausgeführt wurden, steigt, wie von Gleichung 5. verlangt, die Oxydation des Pentacyanoamminferroats für sich mit sinkendem p_H, umgekehrt die des Pentacyanoamminferriats mit steigendem p_H. Ferner ist die Menge des übertragenen O₂ direkt von der Konz. des komplexen Ions abhängig u. die katalyt. O₂-Übertragung auf ein organ. Mol. erfolgt ebenso mit Ferroat wie mit Ferriat, während das Ferriat für sich weder O₂ absorbiert noch entwickelt. Das Maximum der katalyt. Wrkg. liegt bei der Oxydation von Hydantoin, Isobarbitursäure, 5-Aminouracil im alkal. Gebiet (p_H = 12). (Journ. Biol. Chem. 71. 501—08. New York, Rockefeller Inst. f. Med. Res.) LOHMANN.

Friedrich Chrometzka, *Die Produkte der Wasserstoffsperoxydoxydation der Harnsäure*. Harnsäure wurde bei p_H = 8,5 durch H₂O₂ bei 38° in 12 Std. zu Allantoin

($C_4H_6O_3N_4$; F. 232°) mit geringer Ausbeute oxydiert. Das Auftreten des Allantoins als Zwischenprod. stützt das von SCHITTENHELM u. WIENER (Ztschr. f. physiol. Ch. 62. 100 [1909]) aufgestellte Schema der Harnsäureoxydation durch H_2O_2 . — Methyl-, Äthyl- u. Trimethylamin sowie Trimethylaminoxid vermochten nicht wie NH_3 die Oxydation der Harnsäure zu Allantoin zu beschleunigen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 162. 219—22. Kiel, Med. Klinik, Univ.) LOHMANN.

F. Kehrmann und Bernard Perrot, *Über einige neue vom Naphthalin abgeleitete Azinfarbstoffe*. Vff. wollten das von ULLMANN u. BRUCK (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3936 [1908]) beschriebene 1,3-Diamino-4-anilinnaphthalin (I) mit o-Chinonen zu Azinfarbstoffen kondensieren, erreichten das Ziel aber nur mit Benzil (Bldg. von III.), während die anderen o-Chinone auf I oxydierend wirken. Dagegen kondensiert sich 1-Nitro-3-amino-4-anilinnaphthalin (II) mit o-Chinonen — Benzil ausgenommen — in n. Weise zu nitrierten Azoniumsalzen, in denen das NO_2 reduziert werden kann.



Versuche. 2-Aminophenylstilbonaphthazoniumsalze (III.). Aus Benzil, I u. HCl in sd. A. Violettrote Lsg. mit W. fällen, mit Ä. extrahieren, bis dieser farblos bleibt, Nd. in sd. W. + Spur HCl lösen, mit NaCl fällen. Chlorid, violette Kryställchen, l. in h. W., A. (ponceaurot, partielle Hydrolyse). H_2SO_4 -Lsg. rotviolett (Trisalz), mit W. blaugrün (Disalz), dann ponceaurot (Monosalz). Perchlorat, tiefrot, krystallin., unl. in W. Chlorroplatinat, $(C_{30}H_{22}N_2)_2PtCl_6$, unl. — Acetylderiv. Aus dem Chlorid mit Acetanhydrid + $ZnCl_2$. Chlorid, gelb, krystallin. aus W. + Spur HCl, l. in W., A. (citronengelb). H_2SO_4 -Lsg. violettrot (Disalz), mit W. gelb (Monosalz). Perchlorat, $C_{32}H_{24}O_5N_3Cl$, mkr. goldgelbe Krystalle, unl. in W. — 1-Nitro-3-amino-4-anilinnaphthalin, $C_{16}H_{13}O_2N_3$ (II). Alkoh. Suspension der Dinitroverb. (ULLMANN u. BRUCK) mit NH_3 sättigen, H_2S einleiten (30°), nach völliger Lsg. mit W. fällen. Orangerote Nadeln aus A., F. 160 bis 161°, unl. in W., l. in A., Bzl., Eg. (orangerot). Salze goldgelb, von W. hydrolysiert. — Nitroacetaminophenylidinaphthazoniumsalze (IV.). II u. 4-Acetamino-1,2-naphthochinon in Eg. auf Wasserbad erhitzen, violettrote Lsg. mit 10%ig. HNO_3 u. W. versetzen. Nitrat, mkr. tiefrote Krystalle, fast unl. in W. Lsg. in h. 50%ig. A. gibt mit HCl das Chlorid, $C_{28}H_{19}O_3N_4Cl$, tiefrote Kryställchen aus A., swl. in W., ll. in A. (violettrot, rot fluoreszierend). H_2SO_4 -Lsg. tiefblau, mit Eis rot. Wird von h. konz. HCl zur Nitroaminoverb. verseift, rote, grünlänzende Kryställchen aus W. + NaCl. H_2SO_4 -Lsg. blaugrün, mit W. braun, dann fuchsinrot. — Aminoacetaminoverb. Chlorid IV. in A.

mit SnCl_2 u. 10%ig. HCl auf Wasserbad erhitzen, schließlich schwach braune Lsg. mit FeCl_3 oxydieren, etwas NaCl zusetzen. *Chlorid*, mkr. blauschwarze Kryställchen, fast unl. in k., zl. in h. W. (tintenfärbig), A. (schmutzig grünblau). H_2SO_4 -Lsg. tiefblau, mit Eis olivgrün, rot, bordeauxrot, dann tiefblauer Nd. *Chloroplatinat*, $(\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{ON}_4)_2\text{PtCl}_6$, grünlänzende Kryställchen. — *Bisacetaminoverb.* Aus vorigem Chlorid mit h. Acetanhydrid, wss. Lsg. mit NaCl fällen. *Chlorid*, schwarzviolette Kryställchen, fast unl. in k., l. in h. W., A. (violettrot). H_2SO_4 -Lsg. tiefblau, mit Eis violettrot. *Chloroplatinat*, $(\text{C}_{30}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}_4)_2\text{PtCl}_6$, tiefviolette Kryställchen. — *Diaminoverb.* Aus dem Chlorid der Aminoacetaminoverb. mit h. wss. H_2SO_4 (2:1), grüne Lsg. mit viel W. fällen. Das blaue *Sulfat*, in sd. W. gel., gibt mit NaCl das *Chlorid*, violettschwarze, schwach kupferglänzende Kryställchen, swl. in k., l. in sd. W. (violettblau), A. (grünblau). Mit etwas Säure violettrotes Disalz. H_2SO_4 -Lsg. blaugrün, mit W. grün, dann fuchsinrot, nach Neutralisierung blau. — Mit Oxynaphthochinon liefert II 3 Prodd. Man kocht die Komponenten in A. + HCl kurz auf u. läßt mehrere Tage bei 20–30° stehen. Es bildet sich ein Gemisch roter u. braungelber Krystalle u. eine tiefrote Lsg. Die Krystalle werden 3-mal mit sd. Bzl. extrahiert. Der 3. Auszug liefert *Verb.* $\text{C}_{26}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}_3$ (V.), braunrote, violettglänzende Nadeln aus Bzl., unl. in W., l. in A. (braunorange), auf Zusatz von NaOH tiefbraun. H_2SO_4 -Lsg. einen Moment rot, dann blau, mit W. rot, darauf mit NH_4OH gelb. Ä. entzieht der Lsg. jetzt einen orangefelben Farbstoff. Unter dem Einfluß der H_2SO_4 ist V. in das *Azoniumsalz* VI. übergegangen. — Die beiden ersten Bzl.-Auszüge (vgl. oben) liefern — außer wl. roten Krystallen — die leichter l. *Verb.* $\text{C}_{26}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}_3$ (VII.), gelbe Krystalle, unl. in W., swl. in A. (hellgelb). H_2SO_4 -Lsg. blauviolett, mit W. fuchsinrot, dann gelber Nd. von unverändertem VII. — Die tiefrote Mutterlauge des ursprünglichen Krystallgemisches (vgl. oben) wird eingedampft, Rückstand mit wss.-alkoh. NaOH extrahiert. Ungel. bleibt *Nitronaphthindon*, $\text{C}_{26}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_3$ (VIII.), tiefrote Krystalle aus A.-Bzl., unl. in W., Alkali, wl. in A. H_2SO_4 -Lsg. blaugrün, mit W. rot. Wird von SnCl_2 zu einem violetten Aminoderiv. reduziert. — *Verb.* $\text{C}_{22}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_3$ (IX.). Aus II u. symm. Dioxychinon in h. A. + HCl. Tiefrote, grünlänzende Kryställchen, unl. in W., swl. in h. A. (gelbrot), l. in w. verd. NaOH (rotorange). H_2SO_4 -Lsg. rotviolett, mit W. orangefarbig. *Acetylderiv.*, $\text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}_3$, violette, messingglänzende Kryställchen aus Bzl., unl. in W., zl. in sd. A., l. in Bzl. (fuchsinrot). H_2SO_4 -Lsg. bordeauxrot, mit W. orangefarbig. — Auch mit Phenanthrenchinon kondensiert sich II. (Helv. chim. Acta 10. 53–61.)

LINDENBAUM.

F. Kehrman und Camille Mermod, Synthese des Phenazins und einiger seiner Derivate. Die einfachsten Phenazine sind bisher nach dem HINSBERG'schen Verf. nicht erhalten worden, weil die betreffenden o-Chinone zu empfindlich sind. Es ist Vff. gelungen, diese Lücke dadurch auszufüllen, daß sie die Kondensationen in trockenem Ä. ausgeführt haben.

Versuche. Phenazin. Man vermischt absol. äth. Lsgg. von o-Phenylendiamin u. frisch bereitetem o-Benzochinon, läßt 24 Stdn. stehen, wäscht mit sehr verd. NaOH, verd. H_2SO_4 u. W., schüttelt mit einigen Tropfen konz. H_2SO_4 , dekantiert u. neutralisiert die H_2SO_4 -Lsg. mit NH_4OH . F. 170°. Ausbeute 27%. Setzt man den äth. Lsgg. etwas wasserfreies Na_2SO_4 zu, so steigt die Ausbeute auf 35%. — *2-Methylphenazin.* Ebenso aus 4-Methyl-o-chinon (2 Tage). Ein Teil krystallisiert schon aus der äth. Lsg. aus. Ausbeute 50%. Gelbe Nadeln, F. 117°. H_2SO_4 -Lsg. blutrot, mit W. gelb, dann Fällung. — *α,β -Naphthophenazin.* Aus β -Naphthochinon. Ausbeute 88%. Hellgelbe Nadeln, F. 142°, unl. in W., ll. in A., Ä., Eg. H_2SO_4 -Lsg. braunrot, mit W. goldgelb, dann Fällung. — *5-Acetamino-2-nitroanilin*, $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3$. 4-Nitro-1,3-phenylendiamin mit Eg. 2 Stdn., nach Zusatz von 1 Mol. Acetanhydrid noch 1 Stde. kochen, mit W. fällen. Orangefarbige Körnchen aus Bzl., F. 178°. — *4-Acetamino-1,2-phenylendiamin.* Aus vorigem mit Fe u. sd. verd. Essigsäure, mit Soda fällen, Filtrat mit Essigsäure neutralisieren. Nicht krystallisiert erhalten, jedoch zu Kondens-

sationen mit o-Chinonen verwendbar. — *2-Acetaminophenazin*. Aus 4-Acetamino-o-benzochinon (KEHRMANN u. HOEHN, *Helv. chim. Acta* **8**, 218; C. 1925. I. 2229) in wenig Eg. u. o-Phenylendiamin in Ä. + Na₂SO₄ (18 Stdn.). Ausbeute 68%. — *2-Oxyphenazin*. Aus 2-Aminophenazin u. 15%ig. HCl (Rohr, 180°, einige Stdn.), mit NH₄OH neutralisieren, aus NaOH umfällen. Ident. mit der von KEHRMANN u. CHERPILLOD (*Helv. chim. Acta* **7**, 973; C. 1925. I. 524) beschriebenen Verb. — *3-Amino- α , β -naphthophenazin*. Aus β -Naphthochinon u. 1,2,4-Triaminobenzolhydrochlorid in h. Eg. Ausbeute sehr gering. Orangefarbige Kryställchen aus Bzl., F. 267°. H₂SO₄-Lsg. schmutzig violettrot (Trisalz), mit W. olivgrün (Disalz), dann fuchsinrot (Monosalz), daraus mit Alkali goldgelbe Flocken der Base, l. in Ä., Bzl. (gelb, grün fluorescierend), A. (orange-gelb, gelb fluorescierend). — *3-Oxy- α , β -naphthophenazin*, C₁₆H₁₀ON₂. Aus vorigem mit 25%ig. HCl (Rohr, 10 Stdn.). Braungelbe Nadelchen aus A., F. ca. 290° (Zers.), unl. in W., l. in A., Ä. (hellgelb), NaOH (orangefarbig). H₂SO₄-Lsg. rotviolett (Disalz), mit W. citronengelb (Monosalz), dann Fällung. (*Helv. chim. Acta* **10**, 62—66. Lausanne, Univ.)

LINDENBAUM.

Franz X. Erben und **Ernst Philippi**, *Über Chlorarsinosochinin*. (II. Mitt.) (I. vgl. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **58**, 2854; C. 1926. I. 2197.) *Chlorarsinosochinin* wird einfacher, als früher beschrieben, aus Dehydrochinin + AsCl₃ (5-faches Gewicht) bei 130—135°, Lösen in 2%ig. HCl u. Fällen mit NH₃ (kleiner Überschuß) dargestellt; swl. in Chlf.; F. 207—209°; bräunt sich bei 199—200°, sintert bei ca. 204°; Dichlorhydrat schm. ebenso; l. in A., CH₃OH, unl. in Ä., Bzl. — Base u. Salze konnten nicht zum Krystallisieren gebracht werden. Dies u. die höhere Giftigkeit der Substanz erwecken den Verdacht einer Chinotoxinbildung. — Der As-Gehalt der Rohprodd. schwankt je nach der Darstellungsweise. — DAFERT u. VOGL haben nach einer D. R. P.-Anm. Nr. 46621 (inzwischen zurückgezogen) in W. l. Verbb. durch Fällung von Chlf.-Lsgg. der Chininbase u. des Chlorhydrats, auch des Hydrochinins mit As-Halogeniden erhalten, die auf 1 Mol. As-Halogenid 1, 2, auch 4 Moll. Chinin enthalten; das As soll hier als Ion nicht nachweisbar sein. Zu diesen Verbb. gehört das primäre Rk.-Prod., das Vff. früher (l. c.) erhielten; es sind einfache Additionsverbb., therapeut. wertlos; sie enthalten im Gegensatz zu der P. Anm. das As in ionisierter Form. Eine festere Bindung des As-Halogenids ist beim Chinin u. Hydrochinin nur in Form leicht zersetzlicher Arsenigsäureester zu erzielen, eine wirkliche feste Bindung nur beim Dehydrochinin bei erhöhter Rk.-Temp. (130—135°). — Die wss. Lsg. der Körper von DAFERT enthält nur arsenigsäures u. halogenwasserstoffsäures Chinin. (*Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **60**, 122—24. Wien, Rudolf-Spital.)

BUSCH.

A. K. Balls, *Über das Pseudomorphin*. Ausführliche Angabe auch der älteren Literatur. *Pseudomorphin* (I) ist als das erste Oxydationsprod. des Morphins anzusehen; es besteht aus 2 Moll. Morphin, die durch Verlust von je 1 H durch C miteinander verbunden sind. I wurde dargestellt durch Oxydation von Morphin mit H₂O₂ in Ggw. von K₂Cu₂(CN)₄ als Katalysator bei p_H = 6,5—6,8. Ausbeute höchstens 25%. Zur Reinigung wurde die rohe Base je zweimal in HCl gelöst u. mit NH₃ bei p_H = 6,5 (mit Phenolrot als Indicator) ausgefällt, wodurch das meiste Morphin u. das Cyanid entfernt werden. Zur vollständigen Abtrennung des Morphins wird das Hydrochlorid durch Zufügen von 5—10 Vol.-% konz. HCl hergestellt u. aus viel W. umkrystallisiert. Durch Kochen des getrockneten Salzes mit Methylalkohol + wenig HCl werden alle anderen Oxydationsprodd. des Morphins entfernt. Bei der Oxydation von Morphin in alkal. Lsg. mit Ag₂O oder Spuren von Cu durch Luft-O₂ konnten nur ganz geringe Mengen von I isoliert werden. Das Hydrochlorid, ein weißes Pulver, enthält 2 HCl auf 1 I. Es wurde über das unl. Sulfat u. das Silicowolframat identifiziert. Die freie Base ist krystallin., die elektrolytfrei amorph wird u. dann weder zentrifugiert noch filtriert werden kann. Der isoelekt. Punkt liegt in der Nähe von p_H = 8, es ist also eine schwächere Base u. stärkere Säure als Morphin. I ist l.

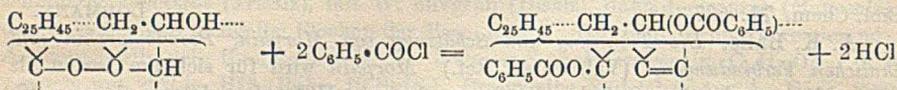
in wss. NH_3 , etwas schwerer in alkoh., ferner l. in den meisten Säuren u. Alkalien, zwl. in Na_2CO_3 , wl., ebenso wie die Salze, in W. u. den meisten organ. Lösungsm., dagegen ll. in Guajacol, Benzylalkohol u. Pyridin. — I kann leicht durch die Unlöslichkeit des Silicowolframats bei $\text{pH} = 6,5-8,0$ von den entsprechenden Verbb. von Morphin, dessen anderen Oxydationsprodd., von (geringen Mengen) Proteosen, Peptonen usw. getrennt werden. In Morphin erfolgt sein Nachweis leicht durch Ausfällung der freien Base aus den wss. Salzlsgg. durch Zusatz von phenolsulfosaurem K, KF oder $\frac{1}{5}$ -m. Phosphatpuffer von $\text{pH} = 6,5$. I besitzt keine narkot. Eig. (Journ. Biol. Chem. 71. 537—42.)

LOHMANN.

A. K. Balls, *Die Trennung und Schätzung von Morphin, Pseudomorphin und ähnlichen Verbindungen.* (Vgl. vorst. Ref.) Morphin wird für sich am besten als Silicowolframat bestimmt, indem es in wenig, mit HCl schwach angesäuerter Fl. (10 ccm) mit einem geringen Überschuß von Silicowolframsäure gefällt u. der gelblich-rosa Nd., der wegen seiner Löslichkeit nur mit wenig sehr verd. HCl gewaschen werden darf, nach dem Trocknen bei 120° oder nach Glühen gewogen wird. Das Pseudomorphin wird ähnlich entweder als Silicowolframat, das jedoch viel weniger l. ist als die Morphinverb., bestimmt, oder als freie Base, ferner als Gemisch von Silicowolframat u. freier Base durch Fällung mit dem Reagens bei $\text{pH} = 7,8$ durch Zusatz von NH_4Cl , Glykokoll oder NaH_2PO_4 als Puffer (bei dieser Rk. wird das Morphin nicht mit ausgefällt), oder schließlich als Sulfat nach dem Trocknen bei 100° . Zur Best. der Oxydationsprodd. des Morphins, z. B. bei der Oxydation mit H_2O_2 , des Pseudomorphins u. der „höheren“ Oxydationsprodd. sowie von unverändertem Morphin, wird das angesäuerte Gemisch mit Silicowolframsäure gefällt. In einem Teile des Nd. wird die Gesamtmenge der Basen bestimmt, in dem Rest durch Versetzen mit Puffersubstanzen bei $\text{pH} = 7,8$ die Pseudomorphinverb. abgeschieden (s. vorst. Ref.) u. aus dem Filtrat das freie Morphin bei $\text{pH} = 8,9-9,1$, seinem isoelektr. Punkt (durch Zusatz von Na_2HPO_4 u. NaOH durch Tüpfeln mit Bromthymolblau als Indicator) mit Amylalkohol, Butylalkohol oder Chlf. mit 5% A., in einem kontinuierlichen Extraktionsapparat ausgeschüttelt u. als Silicowolframat bestimmt. Die Menge der höheren Oxydationsprodd. ergibt sich dann aus der Differenz. — Zur Best. von Morphin u. Pseudomorphin in Geweben wird dieses nach sehr feinem Zerreiben mit Sand mit 50 ccm abs. A. stark geschüttelt u. dann das Alkaloid mit 100—125 ccm Benzylalkohol ausgeschüttelt, die Fl. auf 70° erwärmt, wieder abgekühlt u. nach dem Filtrieren aus einem möglichst großen aliquoten Teil der Fl. die Alkaloide zur Abtrennung des gelösten Fettes mit $\frac{1}{2}\%$ ig. HCl oder Essigsäure u. schließlich mit W. ausgeschüttelt, wobei man den Benzylalkohol zur Erniedrigung seines spezif. Gewichtes mit Benzin versetzt. In den eingengten Extrakten werden das Morphin u. das Pseudomorphin durch getrennte Fällung mit Silicowolframsäure bestimmt, indem man das Morphin aus dem Filtrat der Pseudomorphinfällung, das noch Peptone enthält, durch Extraktion mit Chlf. oder Amylalkohol isoliert. Mit dieser Methode können etwa 2 mg Morphin in 20—30 g biolog. Material mit etwa 30% Genauigkeit bestimmt werden. Sie eignet sich besonders zur alleinigen Best. von Morphin. — Zur Darst. von reinem Morphin wurde die Base bei $\text{pH} = 9,0$ ausgefällt u. dann das Hydrochlorid durch Aussalzen mit 5 Vol.-% konz. HCl ausgefällt. Aus Methylalkohol wasserfreie Krystalle, $[\alpha]_D^{27} (c = 2,0) = -95,9^\circ$. Hieraus durch Fällung mit NH_3 die freie Base, aus abs. A. Krystalle mit 1 Mol. W. Die höheren Oxydationsprodd. wurden aus Morphin durch 24-std. Oxydation mit H_2O_2 auf dem Wasserbade dargestellt u. nach dem Eintrocknen über das Silicowolframat als dunkle Massen erhalten. Sie sind unl. in starken Säuren, ll. in Alkalien, teilweise l. in höheren Alkoholen, Chlf. u. Benzylalkohol, unl. in Dicarbonaten, niederen Alkoholen u. Ä. u. werden mit den meisten Alkaloidreagenzien gefällt. (Journ. Biol. Chem. 71. 543—58. Philadelphia, Dep. of Pharmacol., Univ. of Pennsylvania.)

LOHMANN.

Otto Dischendorfer und Hubert Grillmayer, *Untersuchungen auf dem Gebiete der Phytochemie*. IV. Mitt. Über das Betulin (III). (III. vgl. S. 442.) Vom Allobetulin werden Diester der Benzoesäure bzw. p-Brombenzoesäure dargestellt, die bei der Verseifung einen mit Betulin u. Allobetulin isomeren zweiwertigen Alkohol, das *Heterobetulin*, liefern. Die Umwandlung des Allobetulins in Heterobetulinderiv. ist zweifellos von einer Aufspaltung der Ätherbrücke begleitet u. die Bldg. des Dibenzoats aus dem Heterobetulin am wahrscheinlichsten entsprechend dem Übergang von Cineol in Terpeneolacetat folgendermaßen zu formulieren:



Eigentümlicherweise bildet der zweiwertige Alkohol Heterobetulin mit konz. Ameisensäure ein Monoformiat. — Für das *Allobetulon-dibenzoat* u. *-di-p-brombenzoat* werden die Namen *Heterobetulenoldibenzoat* u. *Heterobetulenoldi-p-brombenzoat* vorgeschlagen.

Versuche. *Heterobetulindibenzoat*, $\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{O}_4$; 1-std. Erhitzen von Allobetulin mit Benzoylchlorid auf 150—155°, Fälln u. Kochen mit A.; aus Eg. Nadeln, F. 222 bis 228°, nach dem Trocknen bei 130—140°: F. 230°; $\alpha^{20} = +1,01^\circ$ (29,26 mg in 1,48 705 g Chlf.), D. 1,4745, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +35,49^\circ$. — *Heterobetulindi-p-brombenzoat*, $\text{C}_{44}\text{H}_{48}\text{O}_4\text{Br}_2$, ähnliche Darst.; aus Eg. flache Nadelchen, Sintern bei 200°, F. 253°; $\alpha^{23} = +1,17^\circ$ (25,39 mg in 1,23 073 g Chlf.), D. 1,4749, $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = +40,16^\circ$. — *Heterobetulin* $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_2$; Erhitzen einer Lsg. von Heterobetulindibenzoat in Bzl. mit alkoh. KOH; aus Bzl. u. A. Tafeln, Sintern bei 260°, F. 267—268°; $\alpha^{20} = +0,26^\circ$ (22,76 mg in 0,79 685 g Pyridin), D. 0,9795, $[\alpha]^{20} = +11,59^\circ$. Liefert obiges Dibenzoat, F. 225 bis 228°. — *Heterobetulindiacetat*, $\text{C}_{34}\text{H}_{54}\text{O}_4$; Kochen von Heterobetulin mit Acetanhydrid, Fälln mit W.; aus A. Blättchen, F. 248—249°; $\alpha^{20} = +0,24^\circ$ (25,325 mg in 2,1747 g Chlf.), D. 1,4738, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +28,29^\circ$. — *Monoformiat des Heterobetulins*, $\text{C}_{31}\text{H}_{50}\text{O}_3$; Erhitzen von Heterobetulin mit 95%ig. Ameisensäure; aus Eg. Stäbchen oder Blättchen, F. 284—285° (unter Zers.); $\alpha^{19} = +1,08^\circ$ (20,69 mg in 1,23516 g Chlf.), D. 1,4728, $[\alpha]_{\text{D}}^{19} = +44,52^\circ$. (Monatshefte f. Chemie 47. 419—26. 1926. Graz, Techn. Hochsch.)

W. WOLFF.

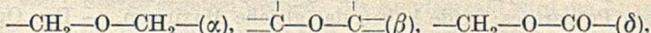
Hans Fischer und Alfred Treibs, *Synthesen der Hämopyrrolcarbonsäure*. (Vgl. S. 449.) Bei der Einführung der Aldehydgruppe in die *Opsopyrrolcarbonsäure* (I) mittels HCN übt der Propionsäurerest einen richtenden Einfluß aus, derart, daß der $\cdot\text{CH}:\text{NH}$ -Rest neben die CH_3 -Gruppe (in 5) tritt. Der Aldehyd der *Opsopyrrolcarbonsäure* gibt bei der Red. nach WOLFF-KISHNER die *Hämopyrrolcarbonsäure* (II). — Mit Rücksicht auf den richtenden Einfluß des Propionsäurerests schien es möglich, daß Phthalsäureanhydrid in *Phyllopyrrolcarbonsäure* unsymm. eingreifen würde unter Bldg. des Phthalids der *Hämopyrrolcarbonsäure*. Die Rk. muß unter Abspaltung einer Methylgruppe in 2 vor sich gehen, wie beim Tetramethylpyrrol nach H. FISCHER u. KROLLPEIFFER (Ztschr. f. physiol. Ch. 82. 266; C. 1913. I. 815). *Phyllopyrrolcarbonsäure* gibt ein gut kristallisiertes Phthalid, woraus durch Aufspalten mit Lauge Pyrrolphenylketoncarbonsäure u. mit Eg.-HJ *Hämopyrrolcarbonsäure* erhalten wird. Nach diesen Verss. sind nun alle sauren Spaltprodd. des Blutfarbstoffs synthetisiert. — Der Aldehyd der *Opsopyrrolcarbonsäure* gibt beim Erhitzen über den F. reichlich *Porphyrin*, wahrscheinlich Koproporphyrin. Die EHRLICHsche Rk. gibt er nicht. Mit konz. HCl entsteht ein gut kristallisierendes Methen, das sich von 140° ab verfärbt u. von 170° ab unter Porphyrinbldg. zersetzt; das Methen gibt mit Ameisensäure weder in der Kälte noch bei 100 oder 160° Porphyrin, wohl aber mit Formaldehyd im Rohr bei 100°; neben Kopro- bzw. Isokoproporphyrin (als Ester in Nadelchen erhalten) wurde als Nebenprod. ein Porphyrin ermittelt, dessen Spektrum in Ä. gegen

das des Koproporphyrins um $4 \mu\mu$ nach Rot verschoben war. Die reine Opsopyrrolcarbonsäure gibt mit Formaldehyd ebenfalls Porphyrin. Die Resultate bzgl. Porphyrinbildg. sprechen für die KÜSTERSche Formel des *Blutfarbstoffs*.

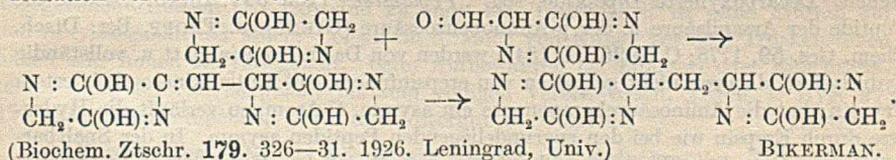


Versuche. *Opsopyrrolcarbonsäurealdehyd*, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$. Man versetzt Opsopyrrolcarbonsäure in Chlf. mit Ä. u. HCN, leitet unter Eiskühlung HCl ein, dampft ab u. kocht den Rückstand mit verd. NaOH. Nadeln aus W.; F. 152° (korr.). — *Hämopyrrolcarbonsäure*, $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$ (II). Aus Opsopyrrolcarbonsäurealdehyd durch Erhitzen mit Hydrazinhydrat u. NaOC_2H_5 auf 160° . Prismen durch Sublimation im Hochvakuum, F. 130° (korr.), nach **Steinmetz** kristallograph. mit analyt. Hämopyrrolcarbonsäure ident. *Pikrat*, F. 157° . — *Phyllopyrrolcarbonsäure*. In der Vorschrift von H. FISCHER u. NENITZESCU (LIEBIGS Ann. **439**. 175; C. **1924**. II. 1793) wird Piperidin durch Anilin ersetzt. Kondensation des Trimethylpyrrolaldehyds mit Malonsäure in A. bei 50° ; Hydrierung der Acrylsäure mit Na-Amalgam; Umkrystallisieren der aus Ä. krystallisierten Säure (F. $83-85^\circ$) aus W. ist unzweckmäßig. — *Phthalid der Hämopyrrolcarbonsäure*. Aus Phyllopyrrolcarbonsäure mit Phthalsäureanhydrid u. Eg. bei $185-195^\circ$. Gelbe u. braune Nadeln, F. $225-226^\circ$ (korr.). — *Verb.* $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N}$ (Phthalsäure). Aus dem Phthalid mit A. u. 50% ig. KOH. Prismen aus Methanol + W., F. 205° (korr.). Gibt beim Kochen mit HJ, Eg. u. W. *Hämopyrrolcarbonsäure*, $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$; F. 130° ; *Pikrat des Methylesters*, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$, braune Krystalle aus Essigester, F. 122° (korr.). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **60**. 377—81. München, Techn. Hochsch.) OSTERTAG.

W. Ssodikow, *Über einige Bindungsarten im Eiweißmolekül*. (Vgl. S. 471.) Proteine bestehen aus komplizierten polycycl. Grundkörpern, die Vf. als *Proteone* bezeichnet. Einzelne Proteone sind untereinander auf vierfache Weise gebunden: 1. Kollagen-typus der Verkettung: pepsinlabil, trypsinfest; es liegen die Gruppen:



aber keine $-\text{C}(\text{OH})\text{:N}-(\gamma)$ vor. 2. Glutintypus: pepsinlabil, trypsinlabil. Es sind α -, γ - u. δ -, aber keine β -Gruppen vorhanden. 3. Keratintypus: pepsinfest, trypsinfest. Keine α -, β -, γ - u. δ -Gruppen. Die einzelnen Ringe sind durch Bindungen, wie $\text{>N}-\text{CH}$, $\text{>N}-\text{CH}_2-\text{CH}$, $\text{>N}-\text{CO}-\text{CH}$ zusammengehalten. 4. Peptontypus: pepsinfest, trypsinlabil. Keine α -, β - u. δ -Bindungen, Vorhandensein von γ -Gruppen. Eine Verb. vom Peptontypus könnte vielleicht durch folgende Kondensation verwirklicht werden:



Alexander Rollett, *Über das β -Amyrin aus Manila-Elementharz*. IV. Mitt. (III. vgl. Monatshefte f. Chemie **45**. 519; C. **1925**. II. 1530.) Die Benzoylierung des Rohamyryns läßt sich mit Vorteil durch 3-std. Erhitzen mit Benzoesäureanhydrid auf 150° ausführen, wobei die Ausbeute an *Mischbenzoat* beinahe quantitativ wird. — Durch Dest. von β -Amyrinbenzoat im Vakuum in einer H_2 - oder CO_2 -Atmosphäre über Cu bildet sich *Di- β -amyrinäther*, $\text{C}_{60}\text{H}_{98}\text{O}$, aus Aceton, F. $135-136^\circ$. — Bromierung des β -Amyrinbenzoats in Eg.- CS_2 führt zu einem *Monobrom- β -amyrinbenzoat*, $\text{C}_{37}\text{H}_{53}\text{O}_2\text{Br} + \text{H}_2\text{O}$ (?) oder $\text{C}_{37}\text{H}_{53}\text{O}_2\text{Br}$, aus Aceton oder Ä. in dreierlei Krystallform, F. 202° ; daneben entsteht manchmal eine *Verb.*, $\text{C}_{37}\text{H}_{53}\text{O}_2\text{Br}$, F. $234-235^\circ$. — Ein

Monobrom-β-amyrenon erhält man bei der Einw. von Br auf eine Lsg. von β-Amyranon in Eg.; aus Aceton Nadelchen, F. 198—199°; die Verb. ist ungesättigt u. verhältnismäßig beständig gegen sd. Lösungsm. (Monatshefte f. Chemie 47. 437—46. 1926. Graz, Univ.) W. WOLFF.

G. Errera, Trattato di chimica organica. Vol. II: Composti ciclici. 2. edizione. Palermo-Rom: R. Sandron 1926. (176 S.) 8°. L. 28.

E. Biochemie.

E₁. Enzymchemie.

H. Ucko und H. W. Bansi, *Über Peroxydase*. III. Mitt. *Zur Kinetik der Peroxydase*. (II. vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 157. 214; C. 1926. II. 2313.) Die Arbeit wurde mit den 3 früher beschriebenen Methoden ausgeführt. Die von verschiedenen Fermentmengen gebildeten Oxydationsprod. sind zu jeder Zeit der Konz. des Fermentes proportional; es ist also stets $k = c \times K$. Bei der Oxydation von Pyrogallol sinkt im Verlauf des Vers. die Menge des in der Zeiteinheit gebildeten Oxydationsprod., wodurch die angegebene Proportionalität erhalten wird; in Zeiträumen, die den angewandten Fermentmengen proportional sind, werden dabei nicht gleiche Umsätze erzielt. Bei der Oxydation von Kresol werden in den ersten Minuten annähernd gleiche Substratmengen umgesetzt. Die obige Gleichung gilt bei der Oxydation von Guajacol nur dann, wenn $1 < K < 4$ ist. — Bei Pyrogallol u. Guajacol führt Vermehrung des Substrates zu einer Erhöhung des Umsatzes u. Vermehrung der H₂O₂-Menge zu einer Hemmung der Peroxydase. Die p_H-Kurven sind für die 3 Substrate verschieden. Zwischen p_H = 2 u. p_H = 7 wird mit abnehmender [H⁺] die Wrkg. beschleunigt; über p_H = 7 kann die Rk. wegen der Einw. von Alkali auf Pyrogallol nicht verfolgt werden. Die optimale Zone der Guajacoloxydation liegt bei p_H = 4,5—6,5 mit einem Maximum bei p_H = 5,0—5,2. Die p_H-Kurve des ungereinigten Präparates ist steiler als die des gereinigten Präparates; beide haben das gleiche Maximum. — Das Optimum der Kresoloxydation liegt bei p_H = 3,5—5,0; bei p_H = 5,0—6,0 fällt die Kurve fast senkrecht ab. (Ztschr. f. physiol. Ch. 159. 235—57. Berlin, Charité.) HESSE.

Ernst Waldschmidt-Leitz, Wolfgang Graßmann und Anton Schöffner, *Über die Spezifität der Peptidasen*. I. *Spaltbarkeit substituierter Aminosäureamide*. An Substraten bekannter Konst. wird untersucht, wo man die Grenze zwischen erept. u. trypt. Spaltbarkeit von Säureamidbindungen zu suchen hat u. welche charakterist. Unterschiede in der Angriffsweise zwischen Peptidasen verschiedener Herkunft bestehen. Decarboxylierte Dipeptide, sog. „Peptamine“ (von J. v. BRAUN), sowie die Peptide der Arsanilsäure u. der p-Aminobenzoesäure (GIEMSA u. TROPP, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59. 1776; C. 1926. II. 1847) werden von Darm-Erepsin glatt u. vollständig hydrolysiert, dagegen nicht gespalten von erepsinfreiem, mit Enterokinase aktiviertem Trypsin; hat die Aminosäurekomponente ein asymm. C-Atom, so verläuft die Hydrolyse durch Erepsin wie bei den zugrundeliegenden Peptiden asymm. In der Spaltbarkeit der untersuchten Peptamine durch tier. u. pflanzliches Erepsin besteht ein spezif. qualitativer Unterschied: Die Peptidase der Hefe ist ohne jede Wrkg. Vff. leihen es ab, auf Grund der vorhandenen Beobachtungen bestimmte Schlußfolgerungen über die Bindungsweise zwischen Peptidase u. Substrat auszusprechen, wie dies JOSEPHSON u. v. EULER (S. 1030) getan haben. Bei Spaltung von Acetyl-d,l-phenylalanyl-d,l-alanin durch Darm- u. Hefeerepsin wurden Ergebnisse erhalten, welche für große quantitative Unterschiede in der Affinität der beiden Enzyme sprechen. — Die Einw. von Darmerepsin wurde auf folgende mit n. Säure neutralisierte Substrate geprüft: Glycyldecarboxyalanin (1), Alanyldecarboxyleucin (2), Leucyldecarboxyglycin (3), Leucyldecarboxyalanin (4), salzsaures Glycinamid, bromwasserstoffsäures Leucinamid; Trypsin-

kinase war bei $p_H = 8,0$ ohne Wrkg. auf die Verbb. 2, 3, 4. An Peptiden wurden untersucht: *Glycylarsanilsäure*, *Diglycylarsanilsäure*, *Triglycylarsanilsäure*, *Glycyl-p-aminobenzoensäure*, *Diglycyl-p-aminobenzoensäure*. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 60. 359—64. München, Bayr. Akad. d. Wissensch.)

HESSE.

V. Isajev, *Hefemaltase*. Die Maltase wird aus untergärer Trockenhefe am besten mit schwach alkal. Puffern oder $MgCO_3$ -Lsg. u. zwar bei optimal 18° extrahiert. In rein wss. Lsg. erfolgt rasche Zerstörung, die durch Glycerin stark verzögert wird, aber nicht durch NaF aufgehalten wird. NaF ist ohne Einfluß auf die Hydrolyse. Das Optimum der Wrkg. wird unabhängig von der Temp. bei $p_H = 6,1-6,7$ gefunden; zu beiden Seiten der optimalen Zone fällt die Wrkg. rasch ab. Das Optimum der Temp. wird bei $30-35^\circ$ gefunden. Der Temperaturkoeffizient ist gleich 1,26. — A. u. Aceton zerstören das Enzym rasch. Die bei kurzer Einw. von schwachen Säuren oder Alkalien eintretende Schädigung kann wieder rückgängig gemacht werden; längere Einw. führt zu vollständiger Zerstörung. Die Geschwindigkeit der Hydrolyse ist bei geringer Enzymkonz. der Enzymmenge, bei höherer Konz. der Wurzel aus der Enzymmenge proportional. Bei höherer Maltosekonz. ist die Geschwindigkeit der Rk. verlangsamt, ohne daß sich eine einfache Beziehung aufstellen läßt. Glucose u. Fructose hemmen stark, Galaktose ist ohne Einfluß. Der Verlauf der Rk. kann nicht durch eine einfache Gleichung dargestellt werden. Die Affinität von Maltase zu Maltose ist geringer als die Affinität zu Glucose u. abhängig von der Konz. Die Hydrolyse der Maltose ist reversibel; das Gleichgewicht liegt bei I P 80—85% der Maltosehydrolyse. — Als Prodd. der Einw. von Hefeextrakten auf Glucose konnten *Maltose*, *Revertose* u. *Gentiobiose* nachgewiesen werden. (Journ. of the Institute of Brewing. 32. Nr. 12. 22 Seiten. 1926. Prag. Sep.)

HESSE.

Georg Heiserer, *Beiträge zur Kenntnis des Amylasegehaltes der Kuhmilch*. Die Best. der *Amylase* erfolgte nach der Methode von KONING (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 7. 114 [1911]), bei welcher zu gleichen Mengen Milch steigende Mengen einer 0,25%ig. Lsg. von l. Stärke gegeben werden. Als Amylasezahl wird die Anzahl g Stärke angegeben, die von 100 ccm Milch in 30 Min. verzuckert werden. Die Milch gesunder Kühe enthält stets eine bei 37° u. bei $p_H 6,44$ optimal wirkende Amylase. Der Amylasegehalt der Milch unterliegt Schwankungen, die von der Individualität der Tiere u. verschiedenen anderen Einflüssen abhängen. Die 4 Euterviertel eines Tieres liefern bei einer Melkzeit Milch von gleichem Amylasegehalt. Abendmilch enthält meist dieselben oder etwas geringere Amylasmengen als die Morgenmilch. Amylasegehalt u. Säuregrad der Milch sind bei Weidegang durchweg höher als bei Trockenfütterung im Stall. Die Amylasezahl der Milch schwankt zwischen 4 u. 48; die von KONING angegebenen Grenzen (15—20) sind zu eng. Die Trächtigkeit ist ohne Einfluß auf den Amylasegehalt der Milch. Colostrum u. Milch von Kühen vor dem Trockenstehen haben sehr hohen Amylasegehalt. Beim Aufbewahren bei Zimmer- oder Eisschranktemp. sinkt der Amylasegehalt bis zum völligen Verschwinden. (Arch. f. Hyg. 97. 195—218. 1926. München, Univ. u. Klostersg. St. Ottilien.)

HESSE.

A. Timofejewa, *Über die Einwirkung von Jod und Jodpräparaten, Thyreoektomie und Schilddrüsenfütterung auf die Blutkatalase in vitro und in vivo*. Die Katalase des Blutes (Kaninchen) wird durch Jod, Jodion, Jodprotein oder akt. Schilddrüsenpräparat in vitro nicht beeinflusst. Dagegen wird die Wrkg. des Enzyms durch Verfüttern von Schilddrüsenpräparat oder durch J- u. JK-Vorbehandlung aktiviert (oder mobilisiert). (Biochem. Ztschr. 180. 35—45. Moskau, Chemo-pharmaz. Forschungsinst.)

HESSE.

Carl Oppenheimer, Lehrbuch der Enzyme. Chemie, physikal. Chemie u. Biologie. Unter Mitarb. von Richard Kuhn. Leipzig: G. Thieme 1927. (IX, 660 S.) 4^o. M. 33.—; Lw. M. 36.—

E₂. Pflanzenchemie.

R. J. Anderson, Fred P. Nabenhauer und R. L. Shriner, *Die Verteilung des Dihydrositosterins in Pflanzenfetten*. Das früher beschriebene *Dihydrositosterin*, C₂₇H₄₇OH (vgl. S. 617), wurde außerdem noch aus dem Fett der Reiskleie, in Getreideöl, im Weizenkeimöl, in denen es zusammen mit ungesätt. Sterinen vorkommt, isoliert. Die Menge reinen Dihydrositosterins betrug nur etwa 1,6% der kristallisierten Sterine. Aus Baumwoll- u. Leinsamenmehl wurde es ebensowenig wie aus den betr. Ölen erhalten. Die verschiedenen Dihydrositosterine schwanken in ihrem F. von 141—142° bis 145—146°, die spezif. Drehungen von +23 bis +25°, die Werte für die entsprechenden Acetylderiv. von 137—141°, bzw. von +13 bis +14°. Es kann nicht entschieden werden, ob es sich hier um verschieden reine Substanzen oder um Isomere handelt. Diese Dihydrositosterine ähneln in ihren Eigg. sehr dem synthet. *Sitostanin*, das durch katalyt. Red. von ungesätt. Sterinen erhalten wird.

Versuche. *Dihydrositosterin aus dem Fett der Reiskleie*, aus A. hexagonale Platten mit 1 Mol. Krystallwasser, F. 144—145°; $[\alpha]_D = +23,90^\circ$. — *Dihydrositosterin aus raffiniertem Getreideöl*, F. 143—144°; $[\alpha]_D = +23,81^\circ$. — *Dihydrositosterin aus Weizenkeimöl*, F. 143—144°; $[\alpha]_D = +22,20^\circ$; ein zweites, über das Acetylderiv. gereinigtes Präparat hatte den F. 143—144° u. $[\alpha]_D = +23,61^\circ$. — *Acetylderiv.*, C₂₉H₅₀O₂, aus A. Platten, F. 141°, $[\alpha]_D = +12,72^\circ$. (Journ. Biol. Chem. **71**. 389 bis 399.)

LOHMANN.

R. J. Anderson und R. L. Shriner, *Die Reduktionsprodukte einiger Pflanzensterine*. Bereits referiert nach ANDERSON, SHRINER u. BURR S. 617. (Journ. Biol. Chem. **71**. 401—06.)

LOHMANN.

R. J. Anderson, *Eigenschaften von Cholesterin verschiedener Herkunft*. Da theoret. bei der Bldg. von Cholesterin aus pflanzlichen Sterinen sowohl verschiedene wie auch isomere Verb. entstehen können, wurden Cholesterine verschiedener Herkunft durch fraktionierte Krystallisation auf ihre Einheitlichkeit geprüft. Die physikal. Konstanten des *Cholesterins* u. seines *Acetats* aus Ochsenblutplasma stimmten mit den bekannten Werten überein. Zur Unters. des *Cholesterins* aus n. Hundebloodplasma mußten die rohen Sterine mit Digitonin gefällt werden. Der nicht gefällte Anteil (etwa 18%) war ein gelbes, nicht krystallisierendes Öl mit unangenehm Geruch. Aus seiner alkoh. Lsg. schied sich eine Ölschicht ab, die ebenso wie die gel. Substanz die LIEBERMANN-BURCHARDSche Rk. des *Cholesterins* gab, Br absorbierte u. daher dem *Cholesterin* nahe verwandt zu sein scheint. Bei der katalyt. Red. entstand ebenfalls nur ein gelbes, nicht krystallisierendes Öl, das nach LIEBERMANN-BURCHARD eine schwache, grünlich-gelbe fluoreszierende Färbung gab. Aus der mit Digitonin fällbaren Fraktion wurden 37% einer wachsähnlichen, nicht krystallisierbaren Substanz abgeschieden. Das *Cholesterin* selbst konnte nur nach Reinigung über das Dibromid rein erhalten werden; sein F. lag um 1—2° höher, seine spezif. Drehung um etwa 1° niedriger. Aus *Handelscholesterin* unbekannter Herkunft konnte nicht bei der sehr oft wiederholten Umkrystallisation des *Cholesterins* selbst (aus A.), wohl aber bei der des *Acetats* in der leichtest l. Fraktion in sehr geringer Menge eine Substanz erhalten werden, deren F. um 4—5° u. deren $[\alpha]_D$ um etwa 2,5° niedriger lagen als bei der schwerst l. Fraktion.

Versuche. *Cholesterin* aus Ochsenblutplasma, 3 Fraktionen, F. 149°; $[\alpha]_D$ in Chlf. = -39,40 bis -39,71°; in Ä. = -31,46° bis -31,60°; *Acetylverb.*, aus A., F. 116°; $[\alpha]_D$ in Chlf. = -43,11°, in Ä. = -30,54° bis -30,90°. *β-Cholestanol*, bei der katalyt. Red. mit Pt-Oxyd, aus A. Platten, F. 143°; $[\alpha]_D$ in Chlf. = +23,56 bis +23,45°, in Ä. = +27,07°; *Acetylderiv.* des *β-Cholestanol*, aus A. F. 111°; $[\alpha]_D$ in Chlf. = +13,27°. — *Dibromcholesterin*, aus Hundebloodplasma, F. 122° (bräunt sich bei 118°); $[\alpha]_D$ in Chlf. = -43,53°; hieraus nach Red. *Cholesterin*, aus A. 2 Frak-

tionen; F. 150—151°; $[\alpha]_D$ in Chlf. = -38,11° u. -38,22°; Acetylderiv., aus A. Nadeln, F. 115°; $[\alpha]_D$ in Chlf. = -42,56°. — Fraktionierung des *Handelscholesterins*, aus A. 2 Fraktionen, F. 150—151°; $[\alpha]_D$ in Chlf. = -39,72° u. -39,63°; *Acetylderiv.*, aus A. 4 Fraktionen, F. 116°, 115—116°, 115—116°, 114—116°, ferner aus der 4. Fraktion F. 111—112°; $[\alpha]_D$ in Chlf. = -43,59°, -43,39°, -42,92°, -42,62°, bzw. -41,12°. (Journ. Biol. Chem. **71**. 407—18. Geneva, New York Agric. Exper. Stat.)

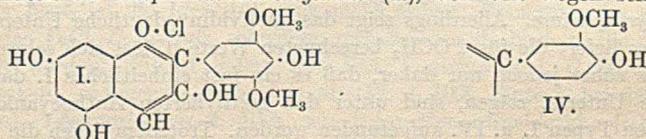
LOHMANN.

Leopold Schmid und Richard Stöhr, *Über zwei sterinähnliche Körper aus Asclepias syriaca*. I. Das von KLEIN u. PIRSCHLE (Biochem. Ztschr. **143**. 457; C. **1924**. I. 1389) aus *Asclepias syriaca* isolierte *sterinähnliche Prod.*, F. 176,5°, liefert kein Digintonin-Kondensationsprod., wodurch Ggw. von Sitosterin oder Stigmasterin ausgeschlossen ist. Durch Erwärmen mit Acetanhydrid entsteht ein *Acetylderiv.*, aus Ä., F. 206°. Katalyt. Hydrierung führt in ein *Hydroprod.* über, von dem ein *Acetylderiv.* dargestellt wird. Das in A. gel. *Acetylderiv.*, F. 206°, gibt bei der Bromierung mit Br-Eg. nach WINDAUS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 4378 [1906]) ein *Bromacetat*, C₃₃H₅₃BrO₂, aus Chlf. u. Ä., F. 265°; aus der Brom-Eg.-Lsg. erhält man nach Abdest. des Ä. ein 2. *Bromacetat*, C₄₇H₇₅BrO₃, aus Eg., F. 201°. Das Br konnte aus diesen Verbb. durch Red. nicht entfernt werden. Durch Behandlung mit alkoh. KOH werden sie in die entsprechenden *Bromalkohole* verwandelt; der *Bromalkohol des 2. Bromacetats*, C₄₅H₇₅BrO₂, aus A., F. 170°, liefert beim Erwärmen mit Propionsäureanhydrid ein *Brompropionat*, C₄₈H₇₅BrO₃, aus A., F. 214°. — Das Ausgangsmaterial könnte ein *amyrinähnlicher Körper* sein. (Monatshefte f. Chemie **47**. 433—36. 1926. Wien, Univ.)

W. WOLFF.

P. Karrer und Rose Widmer, *Untersuchungen über Pflanzenfarbstoffe. I. Über die Konstitution einiger Anthocyanidine*. (Teilweise mitbearbeitet von H. Hürlimann und O. Nievergelt.) Trotz der umfassenden Unterss. von WILLSTÄTTER u. Mitarbeitern (LIEBIGS Ann. **408** [1915] u. **412** [1917]) ist für keines der OCH₃-haltigen *Anthocyane* die Stellung der OCH₃-Gruppen bewiesen. Bei der von WILLSTÄTTER angewandten Alkalischemelze werden nämlich keine einheitlichen Spaltstücke erhalten, weil sowohl Phloroglucinmethyläther wie Oxycbenzoessäuremethyläther hierbei ihre OCH₃-Gruppen teilweise verlieren. Vff. fanden nun, daß schon 10—15%ig. NaOH oder 10%ig. Ba(OH)₂ zur Aufspaltung genügt u. die OCH₃-Gruppen hierbei erhalten bleiben. In manchen Fällen ist es zweckmäßig, mit 15%ig. NaOH zu spalten u. die sauren Abbauprodd. mit Ba(OH)₂ nachzubehandeln. Die Ausbeuten an Oxysäuremethyläthern betragen allerdings nur 10—35%. Auf diese Weise gelang die Strukturbest. mehrerer methylierter *Anthocyanidine*. — Zur Isolierung der *Anthocyane* werden die getrockneten Blütenblätter oder Preßrückstände der Beeren mit k. 2%ig. methylalkoh. HCl extrahiert, das Chlorid mit Ä. gefällt, in wss. Lsg. in das Pikrat übergeführt, dieses mehrfach umkrystallisiert u. mit methylalkoh. HCl wieder in das Chlorid umgewandelt. Zur Aufspaltung werden die Chloride mit NaOH im H-Strom 2 Stdn. gekocht, angesäuert, ausgeäthert, Prod. in gewissen Fällen nochmals mit Ba(OH)₂ gekocht. Trennung der neutralen u. sauren Spaltprodd. durch NaHCO₃ aus äth. Lsg.

Farbstoff der blauen Weintraube (Oenin). Ist nach WILLSTÄTTER ein *Oeninmonoglykosid*, jedoch wurde die Stellung der OCH₃-Gruppen nicht richtig erkannt. Da der alkal. Abbau *Phloroglucin* u. *Syringasäure* (F. 203°) liefert, so ist der Hauptbestandteil ein *Delphinidindimethyläther* (I), den Vff. wegen seines häufigen



Vork. *Syringidin* nennen. *Oeninpikrat*, C₂₉H₂₇O₁₉N₃, rote Nadeln aus W. Da der OCH₃-

Gehalt etwas zu niedrig ist (wie schon WILLSTÄTTER für Oenidinchlorid festgestellt hat), so enthält das Oenin zweifellos etwas *Delphinidin* (II), vielleicht auch Delphinidinmonomethyläther (III). — Farbstoff der Cyclamenblüten („Cyclamin“). Ist ebenfalls ein *Oeninmonoglykosid*, vielleicht mit Oenin ident. *Cyclaminpikrat*, C₂₉H₂₇O₁₉N₃, rote Nadeln aus W. Liefert mit sd. 20%ig. HCl ein I. völlig gleichendes *Oenidinchlorid*, C₁₇H₁₅O₇Cl + H₂O, dunkelbraune Nadeln u. Prismen, ll. in CH₃OH, swl. in verd. HCl. Mit FeCl₃ in A. rotviolett. In der salzsauren Mutterlauge wurde nur *d-Glykose* festgestellt. Alkal. Abbau wie beim Oenin. — Farbstoff der Paeonie (*Paeonin*). *Paeoninchlorid*, braunrote Nadeln aus 0,5-n. HCl. WILLSTÄTTER hat die Stellung der OCH₃-Gruppe unentschieden gelassen. Vff. haben als saures Spaltprod. *Vanillinsäure* (F. 205^o) isoliert. *Paeonidinchlorid* besitzt demnach Formel IV. Die Auffassung von NOLAN, PRATT u. ROBINSON (Journ. Chem. Soc. London 1926. 1968; C. 1926. II. 2597) ist richtig, die von KATAOKA (Proc. Imp. Acad. Tokyo 2. 274; C. 1926. II. 2730) unrichtig. — Farbstoffe der Heidelbeere („Myrtillin“). Das „Myrtillin“ hat WILLSTÄTTER als Galaktosid eines Delphinidinmonomethyläthers aufgefaßt, was sich aber als unrichtig erwiesen hat. Das Rohpikrat liefert aus W. eine ll. u. eine wl. Fraktion. Erstere ist OCH₃-frei, gibt bei der alkal. Spaltung *Gallussäure* u. mit methylalkoh. HCl *Delphinidinchloridmonoglykosid*, C₂₁H₂₁O₁₂Cl. Die wl. Fraktion besaß nach Umwandlung in das Chlorid 3% OCH₃, welcher Wert bei sehr häufigem Umkrystallisieren (31-mal) allmählich auf 7,7% anstieg (ein Monomethyläthermonoglykosid enthält 6,3%). Alkal. Abbau gibt *Syringasäure*. Der Heidelbeerfarbstoff ist daher eine Mischung der Zuckerderivv. von II u. I., vielleicht auch III. Auffallend ist, daß der OCH₃-Gehalt des Pikrats zwar schnell auf den des Monomethyläthers zu bringen ist, dann aber äußerst langsam steigt (daher der Irrtum WILLSTÄTTERS). Es scheint fast, als ob I. u. II bzw. ihre Glykoside eine Molekülverb. miteinander bilden; jedenfalls sind sie durch Krystallisieren schwer zu entmischen, wie auch ein synthet. Vers. zeigte. Die Eigg. der OCH₃-freien u. OCH₃-reichsten Fraktionen (Chloride) sind im Original tabellar. zusammengestellt. Besonders die FeCl₃-Rkk. sind recht verschieden. — Der Heidelbeerfarbstoff ist auch bzgl. der Zuckerreste uneinheitlich. Die OCH₃-freien u. OCH₃-armen Fraktionen enthalten nämlich außer *Glykose* auch *Galaktose* (Methylphenylhydrazon, F. 188^o), die OCH₃-reicheren Fraktionen nur noch *Glykose*. — Während die Bezeichnung „Myrtillin“ für den Gesamtfarbstoff beibehalten werden kann, ist die Bezeichnung „Myrtillidin“ nicht mehr am Platz. — Farbstoffe der schwarzen Malvenblüten („Althaein“). Das „Althaein“ sprach WILLSTÄTTER als ident. mit „Myrtillidin“ an. Das ist insofern richtig, als auch dieses Anthocyan eine Mischung der Monoglykoside von I. u. II darstellt. *Althaeinpikrat* bildet aus W. rote Nadeln. Das Chlorid gibt mit sd. HCl zwar ein auf Delphinidinchloridmonomethyläther stimmendes Prod., aber dies ist nur zufällig, denn bei alkal. Spaltung entsteht *Syringasäure*. Als Zuckerkomponente wurde nur *Glykose* festgestellt. — Farbstoffe des wilden Weins („Ampelopsin“). WILLSTÄTTER war der Ansicht, daß der Hauptbestandteil ein Delphinidinmonomethyläther mit besetztem mittleren OH sei. Vff. fanden jedoch, daß der Farbstoff dem Oenin sehr ähnlich ist u. beim alkal. Abbau ebenfalls *Syringasäure* liefert. Es liegt demnach auch hier eine Mischung der Glykoside von I., II u. vielleicht III vor. — Farbstoff der wilden Malve („Malvin“). WILLSTÄTTER hielt das „Malvidin“ für einen Delphinidinmethyläther mit einem OCH₃ im Benzolkern des Benzopyryliums. Der Abbau mit Ba(OH)₂ liefert jedoch auch hier *Syringasäure*. Allerdings zeigt das „Malvidin“ deutliche Unterschiede vom „Oenin“: es liefert die für 2 OCH₃ berechneten Werte u. löst sich schwerer in verd. Säuren. Das rührt jedoch nur daher, daß es ein fast einheitliches I. darstellt.

Wie die Unterss. zeigen, sind unter den methylierten Anthocyanidinen bisher nur die beiden Typen I. u. IV. aufgefunden worden. Trotzdem liegen die Verhältnisse wegen der meist vorkommenden Gemische methylierter u. unmethylierter Farbstoffe

recht kompliziert. Bemerkenswert ist die starke Verbreitung von I. Auch andere Deriv. der Syringasäure (Syringin, Glykosyringasäure) sind im Pflanzenreich aufgefunden worden, doch scheinen zwischen diesen u. I. keine genet. Beziehungen zu bestehen. — Die Pflanzenfarbstoffe sind Beispiele dafür, wie Naturstoffe trotz guter Krystallisationsfähigkeit u. scheinbarer Einheitlichkeit Mischungen bzw. Molekülverb. verschiedener Komponenten darstellen. Diese Erscheinung ist zweifellos eine allgemeine, z. B. auch bei den Gerbstoffen, Lecithinen, Proteinen. (Helv. chim. Acta 10. 5—33.)

LINDENBAUM.

P. Karrer und Rose Widmer, Über Pflanzenfarbstoffe. II. (I. vgl. vorst. Ref.) Anthocyan der Goldmelisse (*Monarda didyma*). Vff. nennen dasselbe *Monardaein*. Reinigung durch wiederholte Umwandlung des Chlorids ins Pikrat. Beide Salze wurden nicht krystallisiert erhalten. *Monardaeinchlorid*, rotes Pulver, l. in W. (scharlachrot, verblaßt beim Erhitzen), h. sehr verd. HCl (daraus beim Abkühlen runde, allmählich erstarrende Tröpfchen), CH₃OH (gelbrot). Wss. Lsg. wird mit Soda violett, mit NaOH braun, mit Na-Acetat rotviolett, mit FeCl₃ braunrot. $[\alpha]_D = -374,5^{\circ}$ in 0,1%ig. wss. HCl. *Pikrat*, l. in h. W., daraus beim Erkalten in roten Tropfen, bei tiefer Temp. fest. *Sulfat* u. *Pikrolonat* wl. — *Monardaein* wird von k. 2-n. NaOH glatt gespalten in *p-Oxyzimtsäure* u. ein *Pelargonidindiglykosid*, welches *Monardin* genannt wird. Das *Chlorid*, C₂₇H₃₁O₁₅Cl (lufttrocken mit 11—12% H₂O), fällt auf Zusatz von konz. HCl zur wss., von *p-Oxyzimtsäure* befreiten Lsg. aus u. bildet aus W. + HCl rote Nadeln, F. 280° (Aufschäumen), l. in k. W. (orangefarbig, infolge Hydrolyse bald violett, beim Erwärmen verblassend), w. CH₃OH (goldgelb, schwach grüngelb fluoreszierend), wl. in verd. HCl. Wss. Lsg. wird mit Soda violett, mit NaOH hellbraun, mit FeCl₃ nur dunkler. $[\alpha]_D = -244^{\circ}$, $[\alpha]_{614} = -133^{\circ}$ in 0,1%ig. HCl. Danach stimmt *Monardin* — von der etwas geringeren Drehung abgesehen — mit *Pelargonin* überein u. ist mit diesem ident. oder isomer. — Hydrolyse des *Monardins* mit sd. 20%ig. HCl ergibt 2 Moll. *Glykose* u. 1 Mol. *Pelargonidinchlorid*, C₁₅H₁₁O₅Cl + H₂O, gelbe, schwalbenschwanzförmige Krystalle. — *Monardaein* ist somit ein *p-Oxycinnamoylpelargonidindiglykosid*. Das *p-Oxycinnamoyl* befindet sich wahrscheinlich am Zucker. Es ist noch zu bemerken, daß das *Monardaein* bei üblicher Darst. stets OCH₃ enthält (das Chlorid 4,5—6,1%), was wahrscheinlich auf hartnäckiges Zurückhalten von CH₃OH zurückzuführen ist. — Flores monardae sind das denkbar günstigste Material zur Herst. von *Pelargonidin*. — Ein Anthocyan des blauen Enzians (*Gentiana vulgaris* oder *acaulis*). Die Blüten sind trotz leuchtender Farbe arm an Farbstoff. Dieser wird *Gentianin* genannt. Der Extraktion mit methylalkoh. HCl muß hier eine fraktionierte Fällung mit Pb-Acetat aus wss. Lsg. folgen. Den ersten Ndd. wird der Farbstoff mit methylalkoh. HCl entzogen u. weiter über das *Pikrat* gereinigt. Dieses fällt aus W. in zählf. Tröpfchen aus, die in der Kälte fest werden. Das *Chlorid*, C₃₀H₂₇O₁₄Cl, bildet blaurote Flocken, die lufttrocken verwendet werden müssen, da sie leicht Cl abgeben, ll. in CH₃OH + Tropfen HCl (blautichig rot), mit Soda u. NaOH blau. Mit FeCl₃ in CH₃OH violettblau, in W. blau. Durch k. 2-n. NaOH wird 1 Mol. *p-Oxyzimtsäure* abgespalten. Kochen mit 20%ig. HCl liefert außerdem je 1 Mol. *Glykose* u. *Delphinidinchlorid*. *Gentianin* ist also *p-Oxycinnamoyldelphinidinmonoglykosid*.

Ein Anthocyan der Blüten des Granatbaumes (*Punica granatum*). Auch diese Blüten sind sehr arm an Farbstoff. Das *Punicin* ist ein *Pelargonidinderiv.* u. dem *Pelargonin*, noch mehr dem *Monardin* äußerst ähnlich. Da aber der F. konstant 10—15° höher liegt, ist die Identität noch nicht sicher. Reinigung des roten Farbstoffes über das *FeCl₃-Doppelsalz*, schwarze, metallglänzende Nadeln, die durch verd. Lauge zerlegt werden. Filtrat liefert mit HCl *Punicinchlorid*, C₂₇H₃₁O₁₅Cl + H₂O (exsiccator-trocken), orangefarbene Nadelchen aus W. + HCl, Sintern bei 280°, F. 293° (Aufschäumen). Lösungsfarben u. Rkk. wie beim *Monardinchlorid*. $[\alpha]_D = -232^{\circ}$ bis -246° in 0,1%ig. HCl. Saure Hydrolyse liefert *Glykose* u. *Pelargonidinchlorid*. —

Anthocyane der Holunderbeeren (*Sambucus nigra*). Der Hauptbestandteil, *Sambucin*, liefert als einzige Spaltstücke bei der sauren Hydrolyse *Cyanidinchlorid*, *Glykose* u. *Rhamnose*. Isolierung u. Reinigung wie üblich. *Sambucinpikrat*, braune Nadeln u. Platten aus W., ll. in h., wl. in k. W. *Sambucinchlorid*, $C_{27}H_{31}O_{15}Cl$, rote Flocken, ll. in W. (braunrot), mit Soda violett, NaOH blaugrün, $FeCl_3$ violett. Obwohl die Analyse gut für ein Cyanidinrhamnoglykosid stimmt, liegt keine einheitliche Verb. vor, sondern nach den Ausbeuten an Cyanidinchlorid u. Zucker bei der sauren Hydrolyse u. der Verteilungszahl des Farbstoffs zwischen W. u. Amylalkohol ein Gemisch von Di- u. wenig Monoglykosiden, wobei ein Teil der Glykose durch Rhamnose ersetzt ist. Alkal. Abbau liefert *Phloroglucin* u. *Protocatechusäure* (F. 196—197°). — Anthocyane der dunkelweinroten Wicken. In denselben liegen Mischungen von *Monoglykosid* u. *Monorhamnosid des Delphinidins* vor. Der von Vff. wie üblich isolierte Farbstoff wird *Vicin* genannt. *Vicinpikrat*, erst gelatinös, nach mehrmaligem Krystallisieren aus W. braunrote Nadelbüschel, wl. in h. W., CH_3OH . *Vicinchlorid*, $C_{21}H_{21}O_{12}Cl + 2H_2O$, rotes Pulver, gibt leicht Cl ab, ll. in CH_3OH , W. (braunrot), mit Soda grün, mit NaOH gelbgrün, bei Überschuß bräunlich, mit $FeCl_3$ violett. Die Ausbeute an Delphinidin u. Zucker bei der Hydrolyse u. die Verteilungszahl des Farbstoffs zwischen W. u. Amylalkohol stimmen für oben genanntes Gemisch. Alkal. Abbau liefert *Gallussäure*. — Im Original sind die Krystallbilder einiger Anthocyane u. Anthocyanidine wiedergegeben. (Helv. chim. Acta 10. 67—86. Zürich, Univ.) LINDENBAUM.

E₃. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

Walter Fuchs, *Theorie der Ligninbildung*. (Vgl. S. 464.) Die Bldg. des Lignins in der Pflanze wird mit Hilfe der Evolutionstheorie zu lösen versucht. Beim Verholungsprozeß entstehen in den jungen Trieben zunächst Pektinstoffe, darauf Lignin, dessen Methoxylgehalt erst dann sprunghaft ansteigt, wenn die Hauptmenge des Lignins bereits gebildet ist. Phylogenet. betrachtet gibt die Zellwand der grünen Algen noch reine Celluloserkk., dagegen nicht mehr die der Moose infolge Einlagerung von Pektin-substanzen; erst die höheren Landpflanzen enthalten das eigentliche Lignin, wobei ein Lignin mit mittlerem Methoxylgehalt bei den Bärlappen zwischen dem sehr methoxylarmen scheinbaren Lignin der Moose u. dem methoxylreichen der höheren Landpflanzen steht. Die Ligninbildg. wird als ein unter den besonderen Bedingungen des Landlebens sich abspielender Prozeß (in der lebenden Pflanze) aufgefaßt, in dessen Verlauf eine ursprüngliche Zellwand durch anaerobe Atmung in einer bestimmten Weise verändert wird, indem den Kohlenhydraten der Wand O_2 entzogen u. dieser auf den protoplasm. Zellinhalt übertragen wird, u. zwar in Form von H_2O_2 , wodurch glucalähnliche Komplexe entstehen sollen. (Biochem. Ztschr. 180. 30—34. Brünn, Inst. f. organ. Chem., Dtsche. Techn. Hochsch.) LOHMANN.

Ph. Joyet-Lavergne, *Vergleichende Untersuchung über die Osmiumsäureeinwirkung auf die Pollen und Eizellen einiger Phanerogamen*. Histochem. Feststellungen. (C. r. soc. de biologie 96. 25—26.) OPPENHEIMER.

Erik Hägglund und **Truls Rosenqvist**, *Über die Abhängigkeit der alkoholischen Gärung von der Wasserstoffionenkonzentration*. VI. (V. vgl. Biochem. Ztschr. 175. 293; C. 1926. II. 2446.) Es werden bereits früher mitgeteilte Ergebnisse (Biochem. Ztschr. 170. 102; C. 1926. I. 3342) bestätigt, wonach die Tätigkeit der *Carboxylase* bei schwach alkal. Rk. aufhört u. bei neutraler Rk. sehr stark geschwächt ist. Die größte Wrkg. wird bei $pH = 3,5-6,0$ gefunden. — Ein besonders gärfähiger Hefesaft wird durch Extraktion der Hefe mit 0,15 mol. Na_2HPO_4 -Lsg. erhalten. (Biochem. Ztschr. 180. 61—64. Åbo, Akad.) HESSE.

Hugo Haehn und **Max Glaubitz**, *Über die Vergärbarkeit von Glycerinaldehyd und Dioxyaceton mit lebender Hefe (Hefegärungen, vom biologischen Standpunkt aus betrachtet*. II.) Vorläuf. Mitt. (I. vgl. Chemie d. Zelle u. Gewebe 13. 86; C. 1926. II. 1055.) Reinstes

Glycerinaldehyd wurde in 1%ig. Lsg. durch 3 verschiedene Heferasen (untergärige Bierhefe, obergärige Heferasse M, *Saccharomyces Ludwigi*) nicht vergoren. In Ggw. von Spuren Alkali, welche Glycerinaldehyd in Dioxyceton umwandeln, wurde eine geringe Vergärung beobachtet. Vorbehandlung mit schwach alkal. Phosphatlsgg. ($pH = 7,37$ u. $7,73$) bedingte keine Vergärung. — *Dioxyceton* wird von *Saccharomyces Ludwigi* gut, besonders in Ggw. von Phosphat, dagegen schlecht von den anderen Hefen vergoren. *Brenztraubensäure* wird schlecht vergoren. U. Mk. findet man in Ggw. von Glycerinaldehyd oder Brenztraubensäure eine Schädigung der Hefezellen. Diese Schädigung wurde auch bei Nachgärung der betreffenden Hefen in Bierwürze beobachtet. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **60**, 490—93. Berlin, Inst. f. Gärungs-gewerbe.)

HESSE.

Z. Ôtani und **K. Ichihara**, *Über die Desaminierung des optisch verschiedenen Alanins mit Oidium lactis*. Die durch Desaminierung der verschiedenen opt. Formen des Alanins mit Hilfe von *Oidium lactis* entstehende Milchsäure ist immer die d-Form. (*Folia japon. pharmacol.* **1**, 397—405. 1925; Ber. ges. Physiol. **37**, 279. 1926. Osaka, Pharmak. Inst. Ref. ÔTANI.)

OPPENHEIMER.

E₄. Tierchemie.

Mitsumaru Tsujimoto, *Die Zusammensetzung von Heringsöl. I. Gesättigte Säuren und Säuren der Ölsäurereihe des „O-Nishin“-Öls (Großheringsöl)*. Eine Unters. des „O-Nishin“-Öls, des Öls der großen Heringe in Japan, hat folgende Werte ergeben: D_{15}^{41} 0,9167; Säurezahl 6,53; Verseifungszahl 185; Jodzahl 100; Brechungsindex (15°) 1,4731; Hehnerzahl 95,4; Reichert-Meißzahl 0,73; Unverseifbares 1,01%. Die Jodzahl ist im Gegensatz zu anderem Heringsöl sehr niedrig. Von den gesätt. Säuren sind die *Palmitin-* u. die *Myristinsäure* isoliert worden. Die Palmitinsäure bildet den Hauptbestandteil von den gesätt. Säuren. Die ungesätt. Säuren bestehen hauptsächlich aus Säuren der Ölsäurereihe. Folgende Säuren sind identifiziert worden: Säure $C_{16}H_{30}O_2$ (Zoomarsäure?), Säure $C_{18}H_{32}O_2$ (wahrscheinlich gewöhnliche Ölsäure), Säure $C_{20}H_{38}O_2$ (Gadoleinsäure?), Säure $C_{22}H_{42}O_2$ (wahrscheinlich ident. mit TOYAMAS Cetoleinsäure). Bemerkenswert ist die große Anzahl von Säuren mit C_{20} u. C_{22} . (Chem. News **134**, 38.)

JOSEPHY.

M. Henze, *Über das sogenannte „Pinnaglobin“*. Aus der Pericardialfl. von *Pinna squamosa*, die von GRIFFITHS (C. r. d. l'Acad. des sciences **114**, 840 [1892]) irr-tümlicherweise als Blut angesprochen wurde, läßt sich ein Pigment mit 3,8% N isolieren. Dies ist kein Eiweißkörper u. hat keine respirator. Eigg., enthält aber rund 0,6% Mn in fester Bindung. Pinnaglobin als Analogon des Hämoglobins oder Hämocyanins existiert nicht. Das braune Pigment fällt aus der wss. Lsg. mit Aceton; unl. in A. u. Ä. In konz. HCl erhitzt Dunkelfärbung, im Destillat läßt sich kein Furfurol nachweisen. (Ztschr. f. physiol. Ch. **162**, 136—38. 1926. Innsbruck, Univ.-Lab.) GU.

Lemaire, Thiodet und Derrien, *Über die Natur des Hydatidengifts*. Das Gift des Inhalts der Echinokokkenblase gehört zu den Polypeptiden. Es läßt sich durch Dialyse von den Albuminen vollkommen trennen, ist im Dialysat thermostabil, läßt sich mit A. amorph fällen u. gibt wieder aufgelöst die Ninhydrinrk., sowie die charakterist. Urticariapapel bei intracutaner Injektion. (C. r. soc. de biologie **95**, 1485 bis 1487. 1926.)

OPPENHEIMER.

André Boivin, *Beitrag zum Studium der chemischen Zusammensetzung des schwefelhaltigen Insulins*. Der Gehalt an Gesamt-S des Insulins beträgt 1,4—1,6%. Der größte Teil dieses S ist labil u. kann mit Alkali in der Hitze als H_2S abgespalten werden. Vermutlich gehört der nicht labile S gar nicht zum Insulin selbst, sondern zu den Verunreinigungen der Insulinpräparate. (C. r. soc. de biologie **96**, 50—52. Marseille, Clin. des voies urinaires.)

OPPENHEIMER.

Karl Singer, *Beiträge zur physiologischen und pathologischen Chemie des Gehirns*. I. Mitt. *Über die Stickstoffverteilung in der Petrolätherfraktion des Pferdehirns*. Ausarbeitung einer Methodik zur Best. quantitativ-chem. Veränderungen in der Zus. des Gehirns. Material: zunächst Pferdehirn. Einteilungsprinzip: N-Verteilung in der PAe.-Fraktion. Best. des *Cholins* nach STANĚK, des *Gesamtamino-N* im modifizierten van-Slyke-Apparat, des *Galaktosid-N* nach BERTRAND. Es ergab sich keine Konstanz der Amino-N-Cholin-Relation. Der Amino-N übertrifft den Cholin-N, die Rest-N-Menge ist ziemlich hoch. (Biochem. Ztschr. **179**. 432—42. 1926. Wien, Physiol. Inst. d. Univ.) GESENIUS.

E₅. Tierphysiologie.

S. Loewe, F. Lange und E. Spohr, *Über weibliche Sexualthormone (Thelytropine)*. XII. Mitt. *Brunsterzeugende Stoffe (Thelykinine) als Erzeugnisse des Pflanzenreiches*. (IX. vgl. Dtsch. med. Wchschr. **52**. 1286; C. **1926**. II. 1758.) Aus der getrockneten weiblichen Blüte einer Weide (*Salix caprea*) wurde mit Ä. ein Öl extrahiert, das zur Erweckung des Brunstzyklus, der zytolog. bestimmt wurde, beim kastrierten Nagerweibchen (Maus) befähigt ist. Dieses „pflanzliche Thelykinin“ wurde in den bisherigen Unters. in der weiblichen Gesamtblüte zu 48—200 Mäuseeinheiten pro kg Feuchtgewicht gefunden, in den vegetativen Teilen der Pflanze (während der Blüte) nur zu etwa 0,3—3. Innerhalb des generativen Apparats war vorläufig das Thelykinin aus der Narbe der Weidenblüte nur zu 8—14, aus den Fruchtknoten der Seerose (*Nuphar luteum*) zu etwa 12—20 Mäuseeinheiten zu erhalten. — Die Wrkg. des pflanzlichen Thelykinins ist gegenüber dem tier. stark protrahiert. Eine Entscheidung über die Spezifität der hormonalen Thelykinine kann bisher nicht gefällt werden. (Biochem. Ztschr. **180**. 1—26. Dorpat-Tartu, Pharmakol. Inst. u. Pflanzenmorphol. system. Lab., Univ.) LOHMANN.

Akira Sato, *Untersuchungen über das entgiftende Hormon der Leber*. Aus der Leber wurde eine Substanz dargestellt, die, Kaninchen in geringer Menge subcutan injiziert, die Giftwrkg. von intraperitoneal injiziertem NH_4Cl aufzuheben vermag. Diese Substanz, die *Yakriton* (Yakrit = Leber) genannt wird, scheint ebenfalls Chlf., Histamin usw. entgiften zu können. — Die Kaninchen werden je nach ihrer Empfindlichkeit gegen NH_4Cl in 6 Klassen geteilt. Als „Kaninchen-Ammoniak-Einheit“ wird festgelegt, daß eine einem Kaninchen injizierte Hormonmenge wenigstens 10 Einheiten enthält, wenn sie 10 ccm einer 3%ig. NH_4Cl -Lsg. pro kg Körpergewicht, auf die das Kaninchen ohne Yakriton innerhalb 15 Min. anspricht, zu entgiften vermag. (Proc. Imp. Acad. Tokyo **2**. 518—19. 1926. Sendai, Tohoku Imp. Univ.) LOHMANN.

Th. von Zwehl, *Beiträge zur Wirkung des Dijodtyrosins im Säugetierversuch*. Chron. Zufuhr von *Dijodtyrosin* bedingt auch in steigenden Dosen keine thyreotox. Symptome, wenn die Nahrungszufuhr nicht eingeschränkt ist. Bei Verminderung der Nahrung dagegen tritt eine beträchtliche Gewichtsabnahme auf, die bei nicht mit *Dijodtyrosin* gefütterten Tieren ausbleibt. Die tödliche Dosis bei n. Tieren ist ca. 0,95 mg pro g Tier (subcutan). Der Glykogengehalt der Leber, der bei Zufuhr J-äquivalenter NaJ-Dosen ansteigt, sinkt auf *Dijodtyrosin*. Die Resistenz gegen *Acetonitril* wird durch *Dijodtyrosin* nur bei weiblichen Tieren u. nur nach mehrfacher Injektion erhöht. Aber die *Tyrosinschutzwrkg.* ist erheblich größer u. erstreckt sich auch auf männliche Tiere. *Dijodindolpropionsäure* ist unwirksam. (Ztschr. f. wiss. Biol. Abt. D: WILH. ROUX' Arch. f. Entwicklungsmech. d. Organismen **107**. 456—80. 1926; Ber. ges. Physiol. **37**. 457. München, Abt. f. exp. Biol. anat. Anst. Ref. HARTMANN.) OPPENHEIMER.

Béla Vásárhelyi, *Untersuchungen über die Wirkung von Nebennierenrindeneextrakten*. Alkoh. oder wss. Nebennierenrindeneextrakte haben eine schwache vasokonstriktor. Wrkg. Die arbeitsteigernde Wrkg. am Warmblüterherzen ist aber 10—20-mal stärker

als der konstriktor. Wrkg. berechnet auf *Adrenalin* entsprechen würde. Die Wrkgg. scheinen also nicht durch *Adrenalin* bedingt zu sein. (Magyar orvosi arch. **27**. 251—57. 1926; Ber. ges. Physiol. **37**. 452. Ref. BÉLA VÁSÁRHELYI.) OPPENH.

A. Lesure, Loeper und J. Tonnet, *Schwefel und Nebennierenpigment*. Aus Analysen des durch Chlf.-Extraktion gewonnenen Pigments wird geschlossen, daß das Pigment als eine „an ein Lipoidsubstrat angelagerte S-Fe-Verb.“ anzusehen sei. (Progr. méd. **54**. 524. 1926; Ber. ges. Physiol. **37**. 270. Ref. SCHMIDTMANN.) OPP.

Hans Marx, *Die anorganischen Bestandteile von Pankreas und Nebennieren*. Das Verhältnis K:Ca ist im Pankreas ein sehr viel höheres als in den Nebennieren. Der N-Gehalt der fettreichen Trockensubstanz ist annähernd der gleiche. (Biochem. Ztschr. **179**. 414—25. 1926. Basel, Univ., Physiol.-chem. u. patholog.-anatom. Inst.) GESENIUS.

Gyula Förster und Zoltán Benkovics, *Über die Dissoziation der Adrenalinwirkung*. Bei geeigneter Versuchsanordnung, d. h. wenn die Blutzuckerwrkg. des *Adrenalins* nur bei subcutaner, die auf den Blutdruck nur bei intravenöser betrachtet wird, kann von Dissoziation der *Adrenalin*wrkg. nicht die Rede sein. (Magyar orvosi arch. **27**. 288—94. 1926; Ber. ges. Physiol. **37**. 452. Ref. FÖRSTER.) OPP.

Gompei Morita, *Versuche über den Arzneiantagonismus*. *Adrenalin* hemmt die durch *Pilocarpin* verursachte Erregung des isolierten Meerschweinchenuterus, Kaninchendarms oder -blase. Die Hemmung der $BaCl_2$ -Erregung ist dagegen sehr unvollständig. Analog verhält sich *Acetylcholin* gegen die *Adrenalin*- bzw. *Ba*-, *Strophanthin*- oder *Digitoxin*erregung am isolierten Froschherzen. Ferner läßt sich am Auge das Problem der nervösen Hemmung muskulärer Erregung durch die vollkommene Beseitigung der *Pilocarpin*miosis durch *Adrenalin* u. *Atropin* u. durch den unvollkommenen mydriat. Effekt der beiden letzten nach *Ba*-Vorausbehandlung zeigen. (Folia japon. pharmacol. **2**. 159—91. 1926; Ber. ges. Physiol. **37**. 470. Kyoto, Pharmakol. Inst. Ref. MORITA.) OPPENHEIMER.

Ken Ito, *Über eine antagonistische Wirkung des Atropins auf die Adrenalinerregung am Gefäßapparat des Frosches und der isolierten Kaninchenmilz*. Die Ergebnisse der Vers. sprechen dafür — u. einige Literaturangaben scheinen diese Auffassung zu bekräftigen —, daß *Atropin* ein Ermüdungsgift für sympath. Nervenendigungen ist, seine Elektivität als parasymph. Lähmungsgift also keineswegs ganz streng genommen werden darf. (Folia japon. pharmacol. **1**. 301—23. 1925; Ber. ges. Physiol. **37**. 455 bis 456. 1926. Kyoto, Univ., Pharmakol. Inst. Ref. ITO.) OPPENHEIMER.

Ernst Friedrich Mueller, Herbert J. Wiener und Renee v. E. Wiener, *Der Mechanismus der Insulinwirkung*. Intracutane *Insulininjektion* wirkt länger u. stärker als subcutane. *Atropin* setzt die Wrkg. der intracutanen Injektion stark herab. Es wird vermutet, daß bei der intracutanen Zufuhr auf dem Wege über den Parasympathicus die glykogene Funktion der Leber beeinflußt wird, während bei der subcutanen nur die *Insulin*resorption maßgebend ist, was auch aus dem Umstand hervorzugehen scheint, daß hier eine Abhängigkeit der Wrkg. von der Dosisgröße besteht, die im anderen Falle fehlt. (Arch. of internal. med. **37**. 512—40. 1926; Ber. ges. Physiol. **37**. 328. New York, Dep. of metabolism. Vanderbilt clin. Columbia Univ. Ref. LESSER.) OPPENHEIMER.

H. Edelmann, *Über den Einfluß des Insulins auf den Glykogengehalt in Leber, Herz und Skelettmuskulatur*. Große *Insulindosen* führen zu Glykogenschwund. Mkr. Unters. an Meerschweinchen. (Beitr. z. pathol. Anat. u. z. allg. Pathol. **75**. 589 bis 602. 1926; Ber. ges. Physiol. **37**. 328. Göttingen, Pathol. Inst. Ref. LESSER.) OPP.

X. Chahovitch, *Blutglykolyse in vitro. Wirkung des Insulins*. Glykolysestudien im Blut verschiedener Tierarten. (Ann. de physiol. et physico-chim. biol. **2**. 1926; Ber. ges. Physiol. **37**. 365. Belgrad, Labor. de physiol., Fac. des sciences. Ref. SCHMITZ.) OPPENHEIMER.

S. Hasegawa, *Über den Einfluß von β -Indoläthylamin auf den Blutzucker.* β -Indoläthylamin verursacht durch zentrale Einw. eine Hyperglykämie bei subcutaner oder intravenöser Injektion kleiner Dosen. Größere Mengen führen mitunter zu Hypoglykämie. (*Folia japon. pharmacol.* 1. 70—78. 1925; Ber. ges. Physiol. 37. 456—57. 1926. Osaka, Pharmakol. Inst. med. Fak. Ref. HASEGAWA.) OPPENHEIMER.

S. Racchiusa, *Über den Kohlehydratstoffwechsel. I. Einfluß parenteral eingeführter heterogener Proteine auf den Zuckerspiegel des Blutes.* Bei Hunden, die hungern, steigt der Blutzucker nach Serum- oder Milchinjektion an. Das Verh. bei Fleischnahrung oder Kohlehydratzufuhr nach der Proteininjektion ist verschieden. (*Ann. di clin. med. e di med. sperim.* 16. 1—12. 1926; Ber. ges. Physiol. 37. 365—66. Messina, Istit. di patol. gen. Ref. SCHULZ.) OPPENHEIMER.

A. Gradinesco und I. Marcu, *Die Wirkung von Ephedrin auf den Blutdruck bei nebennierenlosen Hunden.* Es ist sehr wahrscheinlich, daß das Fehlen der Adrenalinsekretion bei nebennierenlosen Hunden nur teilweise von der tonuserhöhenden Wrkg. des Ephedrins verursacht wird. Das nicht vollständige Verschwinden dieser tonuserhöhenden Wrkg. zeigt, daß das Ephedrin noch anders wirkt als nur adrenalinsekretionssteigernd. (*C. r. soc. de biologie* 96. 77—81. Bukarest, Lab. de pharmacol.) LOH.

Noël Fiessinger, Henry Walter und H.-R. Olivier, *Die Absorptionsphänomene im Blut für Rose bengale.* Die Frage, ob die Blutproteine die Intensität der Färbung durch Zusatz von Rose bengale so verändern, daß eine Störung für die Colorimetrie zu erwarten ist, wird auf Grund entsprechender Verss. verneint. Auch oberflächenaktive Stoffe, wie *Na-Oleat*, *gallensaure Salze*, Serum von Ikter. sind ohne Einfluß auf die Farbtonung einer Rose bengale enthaltenden Fl. (*C. r. soc. de biologie* 96. 8—9.) OPPENHEIMER.

Carlo Verdina, *Über den Gehalt des Blutes an Calcium und Magnesium im Hochgebirge.* Die im Hochgebirge unter n. Bedingungen, wie nach körperlichen Anstrengungen auftretende Steigerung des *Ca*- u. *Mg*-Gehalts im Blut wird auf Bluteindickung zurückgeführt. (*Giorn. di batteriol. e immunol.* 1. 146—52. 1926; Ber. ges. Physiol. 37. 363. Turin, Istit. scientifico Monte Rosa. Ref. LAQUER.) OPPENHEIMER.

A. Katase, *Über den Einfluß der Salze auf den Lipoidgehalt des Blutes.* Der Lipoidgehalt (nach BLOOR) im Blut von Kaninchen nimmt nach Injektion von *Na*-*Ca*-Salzen ab, nach *K*- u. *Mg*-Salzen zu. (*Transact. of the Japan. pathol. soc.* 14. 238. 1924; Ber. ges. Physiol. 37. 370. 1926. Osaka, Pathol. Inst. med. Akad. Ref. KATASE.) OPPENHEIMER.

A. Konikow, *Der Erythrocyt als kolloidchemisches System.* Das Agglutinationsoptimum durch Säuren fällt nur bei hochgradiger Elektrolytfreiheit mit dem isoelekt. Punkt zusammen. Nicht proteinfällende Elektrolyte verschieben das Flockungsoptimum nach der sauren Seite. Eiweißfällende Anionen wirken koagulierend bei $p_H < 5$, Kationen bei $p_H > 5$. Betrachtungen über den Mechanismus der serolog. Agglutination. (*Zurnal eksperimental'noy biologii i mediciny* 1926. 85—104; Ber. ges. Physiol. 37. 252. Tula, Bakteriell. Inst. Ref. BECK.) OPPENHEIMER.

Georges Sp. Joannidès, *Wirkung der Milch auf das hämolytische System.* Milch oder Kuhserum wirkt auf Hammelblutkörperchen nicht hämolyt. Während Serum — als umgebendes Milieu — die Hämolyse im hämolyt. Hammelblutsystem nicht stört, inaktiviert die Milch als umgebendes Milieu die Hämolyse vollkommen. Der Angriffspunkt für die Inaktivierung durch die Milch scheinen die *Alexine* zu sein. (*La grèce médicale* 23. No. 9—10. 2 Seiten. 1926. Sep.) OPPENHEIMER.

G. Pennetti, *Untersuchungen über die Leukocytose nach Morphin und Cocain.* Die Frage, ob es sich nach *Morphin*- u. *Cocain*injektionen um eine echte Leukocytose oder Leukocytenverschiebung handelt, wird im Sinn der ersten Möglichkeit entschieden. (*Biochem. e terap. sperim.* 13. 243—250. 1926; Ber. ges. Physiol. 37. 472. Neapel, Istit. di farmacol. e terap. Ref. FRÖHLICH.) OPPENHEIMER.

Herman E. Pearse, *Die Wirkung von Blei und Radium auf reife und unreife rote Blutkörperchen.* Pb (verwendet wurde $PbCl_2$ in 0,001% Lsg.) bewirkt Resistenzsteigerung der Blutkörperchen gegenüber Kältehämolysen. Em (Bestrahlung), das allein wirkungslos ist, hemmt die Pb-Wrkg. bei gleichzeitiger Einw. Die unmittelbare hämolys. Wrkg. von Em besonders auf unreife Erythrocyten ist stärker als die von Pb. Durch beide Agentien kommt eine Wirkungsverstärkung zustande. (Arch. of internal med. **37**. 715—24. 1926; Ber. ges. Physiol. **37**. 356. Boston, Harvard Univ. Collis P. Huntington mem. hosp. Ref. SIMMEL.)

OPPENHEIMER.

J. Bordet, E. Renaux und P. Bordet, *Die zoologische Spezifität der Lipide und besonders des Cytocysms bei der Blutkoagulation.* Es wird gezeigt, daß die Lipide, die man aus Thrombocyten mit der üblichen Extraktionsmethode (vgl. BORDET u. RENAUX, C. r. soc. de biologie **95**. 887; C. 1926. II. 3098) gewinnen kann, individuell innerhalb einer Art verschieden sind u. daher einen verschiedenen Einfluß auf den Gerinnungsprozeß ausüben können. Sie sind serolog. durch homologe Immunsere untereinander zu unterscheiden. Das spezif. Agglutinationsvermögen der extrahierten Lipide bleibt nach Sterilisation bei 120° monatelang erhalten. (C. r. soc. de biologie **96**. 141—44. Brüssel, Pasteur-Inst.)

LOHMANN.

Ryotei Tsukamoto, *Über den Einfluß des Serums auf die Wirkungen einiger Ionen.* Verss. am Froschherzen. Demonstration wie Serumzusatz die Wrkg. von K, Ca, Ba u. Mg mitigiert. (Folia japon. pharmacol. **1**. 449—59. 1925; Ber. ges. Physiol. **37**. 373. 1926. Kyoto, Pharmak. Inst. Ref. TSUKAMOTO.)

OPPENHEIMER.

Hysjiro Tanaka, *Über den Einfluß des Serums auf die Wirkung einiger Pharmaca.* (Versuche am isolierten Kaninchendarm). Die Wrkg. von Muskel- u. Nervengiften am Kaninchendarm wird durch Serumzusatz abgeschwächt. Saponin u. Digitalin werden am stärksten Veratrin u. Chloralhydrat weniger, Adrenalin u. Pilocarpin am wenigsten beeinflusst. (Ber. ges. Physiol. **37**. 445. 1926. Kyoto, Univ. Pharmak. Inst. Ref. TANAKA.)

OPPENHEIMER.

L. Avellone und G. Damiani, *Wirkung des Chinins auf das lipolytische Vermögen des Serums im Organismus.* Die Tropfenzahl eines Hundeserum-Tributyryngemisches nimmt nach Chininzusatz (nach 1 Stde. statt 9 Tropfen ohne Zusatz nur 2 Tropfen) ab. Es ist also im Hundeserum mehr chininlabile als chininresistente Lipase vorhanden. Intravenöse Chinininjektion beeinträchtigt die Serumlipase nicht. (Riv. di patol. sperim. **1**. 193—204. 1926; Ber. ges. Physiol. **37**. 464. Palermo, Istit. di patol. gen. Ref. RENNERT.)

OPPENHEIMER.

H. S. Eagle, *Über die Natur der Harnzucker.* Zu Harn in Mengen von 0,01 bis 0,4% zugesetzte Glucose wird von Hefe, ebenso wie reine Glucose, innerhalb 40 Min. quantitativ vergoren. Nach dieser Methode enthält n. Harn, der mit LLOYDS Alkaloidreagens gefällt ist, keine Glucose. Bei oraler Zufuhr von Glucose tritt Zucker erst im Urin auf, wenn eine gewisse Grenze des Blutzuckergehalts überschritten ist, unterhalb der die Niere keinen Zucker ausscheidet. Diese Grenze wird jedoch erst bei so großen Gaben wie von 100 g Glucose erreicht, deren Erscheinen jedoch nicht wieder parallel mit der Senkung des Blutzuckergehalts zurückgeht. Bei der Aufnahme von geringeren Mengen Glucose oder von gewöhnlichen Mahlzeiten, die aus Brot, Fleisch, Milch, Kartoffeln u. Früchten in wechselnder Menge u. Zubereitung bestehen, wurde zwar stets eine Zunahme von reduzierenden Nichtglucosesubstanzen aber nie das Auftreten vergärbare Glucose beobachtet. Die Glycolyse nach BENEDICT, OSTERBERG u. NEUWIRTH (Journ. Biol. Chem. **34**. 217; C. 1919. I. 251) stellt also keine Zunahme von Glucose, sondern die von nicht vergärbaren Substanzen dar. (Journ. Biol. Chem. **71**. 481—95. Baltimore, John Hopkins Univ.)

LOHMANN.

Jacob Ellis Finesinger, *Wirkung einiger chemischer und physikalischer Faktoren auf die Fruchtbarkeit und die Lebensdauer und ihre Vererbung bei dem Rädertier Lecane [Distyla] inermis.* Die Wrkg. verschiedener Konz. von A, $FeSO_4$, HCl, $FeCl_3$, $NaSiO_2$,

auch bei verschiedenen Temp., auf Kulturen von *Lecane inermis* wurde untersucht. (Journ. of exp. zool. **44**. 63—94 1926; Ber. ges. Physiol. **37**. 302—03. Baltimore, Zool. dep. John Hopkins univ. Ref. LUNTZ.) OPPENHEIMER.

E. de Somer, *Zum Thema des Erregungsmittels der Atmung*. Die an Hunden vorgenommenen Verss. geben über das Verh. der Stimmritze, der Kehlkopfmuskulatur, der peripher bedingten Reflexvorgänge bei Einatmung von hohem CO_2 -Konz., Na_2CO_3 - oder HCl -Injektionen Aufschluß. (Journ. de physiol. et de pathol. gen. **24**. 1—10. 1926; Ber. ges. Physiol. **37**. 350—51. Ref. SCHOEN.) OPPENHEIMER.

Johannes Williger, *Fütterungsversuch an Milchziegen mit Glykokoll als Eiweißersatz*. Das Glykokoll beeinflusste die Verdauung der Nährstoffe nicht; es vermochte nicht, das Nahrungseiweiß völlig zu ersetzen. Eine Reizwrkg. auf die Milchdrüse wird nicht ausgeübt. (Biochem. Ztschr. **180**. 156—92. Breslau, Agrikulturchem. u. bakt. Inst., Univ.) LOHMANN.

J. Abelin und Buna Kobori, *Über die spezifisch-dynamische Wirkung der Nahrungsstoffe*. V. Mitt. *Über den Einfluß des Natriumphosphats auf den Gaswechsel nach Fleischaufnahme*. An Ratten war die Gaswechselerhöhung nach Fleischzufuhr (ebenso wie nach der von Kohlenhydraten) zumeist bedeutend geringer, wenn neben dem Fleisch noch Alkaliphosphat gegeben wurde. Wahrscheinlich greift das Phosphat in die Vorgänge der Umwandlung des Eiweißes in Kohlenhydrate ein. (Biochem. Ztschr. **180**. 211—17. Bern, Physiol. Inst., Univ.) LOHMANN.

Filippo Uselli, *Über die Ernährung mit autoklavierten Nahrungsmitteln*. Mit autoklavierter Milch (2 Stdn. bei 134° u. 2 Atm. Druck) ernährte junge Ratten bleiben gegenüber Kontrolltieren in der Gewichtszunahme zurück, zeigen aber keine Zeichen von Avitaminose. Dagegen gehen die Tiere, die mit autoklavierter, aber vordem durch 2% $NaHCO_3$ alkal. gemachter Milch ernährt werden, unter Diarrhoen ein. Ursache: hydrolyt. Abbau der Eiweißkörper. (Jg. **13**. 109—22. 1926; Ber. ges. Physiol. **37**. 323. Mailand, Laborat. di fisiol. istit. sup. di med. veterin. Ref. WASTL.) OPPENH.

Hans Weil, *Über konzentrierte Ernährung mit Buttermilch*. Charakterisierung der Buttermilch u. Indikationsabgrenzung. (Monatsschr. f. Kinderheilk. **32**. 40—43. 1926; Ber. ges. Physiol. **37**. 324. Karlsruhe, Kinderkrankenh. Ref. ARON.) OPP.

Dhirendranath Banerjee, *Kann durch Verfütterung von Natrium bicarbonicum oder aktivem Eisenoxyd der Verlauf der Avitaminose bei Reistauben beeinflusst werden?* $NaHCO_3$ senkt in demselben Sinne wie die Avitaminose den Harnquotienten C:N, aktives Eisenoxyd (nach BAUDISCH) erhöht diesen stark. Beide Substanzen erwiesen sich gegenüber dem Verlauf der Avitaminose bei Reistauben als wirkungslos. (Biochem. Ztschr. **180**. 27—29. Berlin, Pathol. Inst., Univ.) LOHMANN.

Aladár Beznák, *Über den Zustand des Cholesterins in Leber und Muskel bei experimenteller Beri-Beri*. Eine Veränderung des Verhältnisses von freiem zu gebundenem Cholesterin bei experimenteller Beriberi in den genannten Geweben konnte nicht nachgewiesen werden. (Magyar orvosi arch. **27**. 237—42. 1926; Ber. ges. Physiol. **37**. 333. Ref. BEZNAK.) OPPENHEIMER.

E. Edelstein und S. Schmal, *Der Blutchemismus bei experimentellem Meerschweinchenskorbut*. Die Blutzuckerregulation ist beim Meerschweinchenskorbut Störungen, aber keinen gesetzmäßigen, unterworfen. Ca-Gehalt des Serums wird nicht, der P-Gehalt inkonstant beeinflusst. (Zeitschr. f. Kinderheilk. **41**. 30—45. 1926; Ber. ges. Physiol. **37**. 332. Berlin, Kaiserin Augusta Victoria Haus. Ref. ARON.) OPP.

D. Breese Jones und Joseph C. Murphy, *Der Vitamingehalt von Austern*. Austern enthalten Vitamin A, B u. C, Letzteres ist früher bereits nachgewiesen. Die Ggw. der beiden anderen wird im Rattenvers. sichergestellt. (Proc. of the soc. f. exp. biol. a med. **23**. 519—20. 1926; Ber. ges. Physiol. **37**. 330—31. Washington, Protein invest. laborat. bureau of chem. U. S. dep. of agricult. Ref. HENTSCHEL.) OPP.

Hisai Ito, *Über den Vitamin-B-Gehalt der Kaninchenorgane bei verschiedenen Fütterungszuständen nebst Beitrag zur Kenntnis der beriberiähnlichen Krankheit beim Kaninchen.* (Transact. of the Japan. pathol. soc. 14. 160. 1924; Ber. ges. Physiol. 37. 332—33. Osaka, Pathol. Inst. med. Akad. Ref. ITO.) OPPENHEIMER.

Bunya Kobori, *Zur Kenntnis des Kohlehydratstoffwechsels. II. Mitt.: Über den Einfluß der Alkaliphosphate und einiger anderer Elektrolyte auf den Kohlehydratstoffwechsel.* (I. vgl. ABELIN, S. 131.) Durch gleichzeitige Phosphatzugabe zum Kohlenhydrat (bei Ratten) wird sowohl die sonst stark gesteigerte CO₂-Ausscheidung als auch der respirator. Quotient oft bis unter den Nüchternwert herabgedrückt. Dabei verhält sich Ca-Hexosediphosphat (Candiolin) wie Zucker + anorgan. Phosphat. Diese Wrkg. des Phosphations ist jedoch nicht spezif., da ähnliche, wenn auch kleinere Verminderungen der CO₂-Ausscheidung bzw. Senkungen des respirator. Quotienten bis fast zum Nüchternwert durch Zugabe von CaCl₂, Na₂SO₃ u. NaHCO₃ zum Kohlenhydrat (Reis u. Rohrzucker) hervorgerufen werden können. Wie die Verfütterung von Reis u. Rohrzucker verhält sich auch gegenüber Phosphat die von Dioxyceton; im Gegensatz zu diesen bleibt der Umsatz in den Fällen, in denen sie für sich keine Erhöhung der CO₂-Ausscheidung usw. bewirkt, auch bei Zusatz von anorgan. Phosphat fast unbeeinflusst (wie auch die Glykogenbdg. der Leber, vgl. l. c.). (Biochem. Ztschr. 180. 218—30. Bern, Physiolog. Inst., Univ.) LOHMANN.

Haruyoshi Iwasa, *Experimentelle Untersuchungen über den Einfluß der Blockierung des Reticuloendothelialsystems auf den Kohlehydratstoffwechsel.* (I. Mitt.) Aus Verss. mit Tusche- u. Kollargolinjektionen an Hunden wird geschlossen, daß die Blockierung des Reticuloendothelialsystems primär eine Störung der oxydativen Vorgänge beim Zuckerstoffwechsel bewirkt. (Proc. Imp. Acad. Tokyo 2. 510—12. 1926. Tokio, Kaiserl. Univ.) LOHMANN.

Florence Beattie und T. H. Milroy, *Die Bedeutung der Phosphate im Kohlehydratstoffwechsel des Skelettmuskels. II. Ein Vergleich zwischen den Muskeln der normalen, ermüdeten und pankreaslosen Tiere.* (I. vgl. Journ. of Physiol. 60. 379; C. 1926. I. 1228.) In Katzenmuskeln wurde der Glykogen-, Milchsäure-, anorgan. u. organ. P-Gehalt bestimmt in frischen Muskeln, in gereizten Muskeln, von hungernden, sowie pankreaslosen Tieren, ferner in den einzelnen Fällen die Spaltung des Lactacidogens in den zerkleinerten Muskeln in Dicarbonatlg. bei 45°, u. die Phosphorsäureestersynthese in Ggw. von Fluorid mit u. ohne Zusatz von Glykogen u. Phosphat. Im allgemeinen bleibt im n. Muskel der Glykogen- u. P-Gehalt infolge reversibler Prozesse unverändert. Muskeln von hungernden u. leicht diabet. Tieren verhalten sich den n. sehr ähnlich, während in den Muskeln von sehr kranken diabet. Tieren, auch in solchen mit verhältnismäßig hohem Glykogengehalt, bei der völligen Glykolyse nur eine geringe Milchsäurebdg. statthat, die etwa der Zunahme des anorgan. Phosphats entspricht. In diesen Muskeln, wie auch in bis zur Erschöpfung gereizten u. in totenstarren war daneben auch die Hexosephosphorsäureestersynthese geschädigt. Bei Fluoridzusatz wurde in n. Muskeln ein Verschwinden von Milchsäure beobachtet. (Journ. of Physiol. 62. 174—91. 1926. Belfast, Univ. Dep. of Physiol.) LOHMANN.

Franz Wind, *Versuche über den Stoffwechsel von Gewebsexplantaten und deren Wachstum bei Sauerstoff- und Glucosemangel.* Die Frage des anaeroben Wachstums von Geschwülsten erforderte zunächst Unterss. an n. embryonalem u. reifem Gewebe. Als energieliefernde Rk. wurde die Gärung angenommen u. Verss. über die Abhängigkeit des Wachstums vom Glukosegehalt des Kulturmediums gemacht. Außerdem wurde der Gehalt an Milchsäure, Glucose u. NaHCO₃ im Kulturmedium bestimmt u. vergleichende manometr. Stoffwechselfmessungen mit der WARBURGSchen Apparatur ausgeführt. Versuchsmaterial u. Modifikationen der Methodik werden beschrieben. Die Werte für die Glykolyse u. deren Beeinflussung durch die Atmung stimmen bei den Sarkomkulturen mit den Höchstwerten überein, die an frisch ent-

nommenen Gewebsschnitten erhalten wurden. Die Stoffwechselbest. von Sarkom-
explantaten können nur zum Vergleich des Zustandes von Kulturen herangezogen
werden. Zur Entfernung u. Best. des O₂ hat WARBURG die Schüttelmethode mit
Mn(OH)₂ modifiziert. Durch weißen P wurde des O₂-Gehalt bis unter 10⁻⁵⁰/₀ gebracht
u. Dauer u. Intensität des Wachstums, sowie die Schädigung von Gewebsstücken
geprüft. Die Fähigkeit anaeroben Wachstums nimmt mit dem Alter des Gewebes
ab. Verss. in glucosearmem Medium bei 95⁰/₀ O₂ zeigen ein Wachstum bis zu 0,007⁰/₀
Glucosekonz. Glucosezusatz erzeugt Wachstum für kurze Zeit, ein Beweis für die
Wichtigkeit dieser Substanz für das Wachstum. Mit Hefe wurden vergleichende
Verss. angestellt. (Biochem. Ztschr. **179**. 384—99. 1926. Berlin-Dahlem, Kaiser-
Wilhelm-Inst. f. Biologie.)

GESENIUS.

Pierre Thomas und **Roza Imas**, *Die Ausscheidung der Stickstoffsubstanzen
nach Einnahme von Pentosen*. Nach Zufuhr von *Arabinose* oder *Xylose* bei jugendlichen
Individuen nehmen die *Purinkörper* im Harn bis zu 60⁰/₀, die *Harnsäure* speziell 70⁰/₀
zu. Entsprechend nimmt der NH₃-Aminosäure-N ab u. zwar bis zu Mengen, die 30⁰/₀
des Anfangswertes betragen. Kreatinin-N wird wenig beeinflusst. Der Mechanismus
der Vorgänge (Permeabilitätserhöhung in der Niere oder spezif. Erleichterung der
Harnsäureausscheidung) bedarf weiterer Klärung. (C. r. soc. de biologie **96**. 71—72.
Cluj, Inst. de chim. biol.)

OPPENHEIMER.

Ludwig Pincussen, *Über Veränderungen des Stoffwechsels unter verschiedenen Be-
dingungen*. I. **Alfred Walter**, *Über die Beeinflussung der Ausscheidung der Stickstoff-
komponenten durch Adrenalin und Pilocarpin*. Es wird untersucht, ob Pharmaka mit
einer elektiven Wrkg. auf das Nervensystem eine Veränderung in dem Verhältnis des
ausgeschiedenen Harnstoffs zum Gesamt-N im Harn hervorrufen. Bei *Adrenalin*-
injektion (Kaninchen) wird der Quotient erhöht, der ohne Behandlung sinkt u. nach
Injektion von *Pilocarpin* deutlich weiter sinkt, ohne Behandlung wieder ansteigt. Die
Menge des ausgeschiedenen NH₃ schwankt nur unwesentlich. Danach scheint Reizung
des sympath. Systems eine erhöhte Harnstoffsynthese zu bewirken. (Biochem. Ztschr.
180. 132—35. Berlin, Städt. Krankenhaus am Urban.)

LOHMANN.

Ludwig Pincussen, *Über Veränderungen des Stoffwechsels unter verschiedenen Be-
dingungen*. II. **Eduardo Coelho**, *Über die Beeinflussung der Ausscheidung der Stickstoff-
komponenten durch Kalium und Calcium*. (I. vgl. vorst. Ref.) Beim mit Kartoffeln
kalkarm genährten Kaninchen steigern injizierte Ca-Gaben die Harnstoffausscheidung.
Die folgende Injektion von K verläuft nicht eindeutig (wahrscheinlich Schockwrkg.);
eine antagonist. Wrkg. wie bei *Adrenalin-Pilocarpin* besteht jedenfalls nicht. (Biochem.
Ztschr. **180**. 136—40. Berlin, Städt. Krankenhaus am Urban.)

LOHMANN.

S. R. Miriam, **J. T. Wolf** und **Carl P. Sherwin**, *Vergleich des Stoffwechsels ge-
wisser aromatischer Säuren*. XI. *Das Schicksal der Diphenyllessigsäure im Tierkörper*.
(X. vgl. Journ. Biol. Chem. **67**. 341; C. **1926**. II. 1064.) Bei oraler Zufuhr von *Di-
phenyllessigsäure* zu Kaninchen, Hunden u. Menschen wird der größere Teil wieder
unverändert im Harn ausgeschieden. Eine Verb. der Säure mit Glykokoll oder
Glutamin trat nicht auf. Aus allen Urinen wurde dagegen die *Diphenylacetylglucuron-
säure* isoliert; Ausbeute ca. 10⁰/₀.

Versuche. *Diphenylacetylglucuronsäure*, C₂₀H₂₀O₈, amorph, ll. in W. u. den
meisten organ. Lösungsm. l. in k. Ä.; Zers. bei 180—185⁰, reduziert FEHLINGSche
Lsg. usw.; bildet kein Cyanhydrin u. reagiert nicht mit Phenylhydrazin; [α]_D²⁰ =
—34,75⁰ (c = 1,39). — *Diphenylacetyl-glycin*, C₁₆H₁₅O₃N, zum Vergleich aus *Diphenyl-
acetylchlorid* (Öl) mit Glykokoll dargestellt; aus W. Prismen, l. in W., Ä. u. A., unl.
in Chlf. u. Bzl.; F. 157⁰. (Journ. Biol. Chem. **71**. 249—53. New York, Fordham
Univ.)

LOHMANN.

Erik M. P. Widmark, *Über den Einfluß der Nahrung auf die Hippursäuresynthese
beim Menschen*. Bei Ggw. von Kohlenhydraten in der Nahrung erfolgt die Hippur-

säuresynthese im menschlichen Organismus leichter als bei Abwesenheit derselben, ein erstes Beispiel für eine Synthese, die in ihrem quantitativen Verlauf von der Zus. der Nahrung abhängig ist. Es liegt nahe, zu erwägen, ob nicht auch die Entstehung der Peptidbindung bei der Eiweißsynthese durch Abwesenheit von Kohlenhydrat erschwert wird. (Biochem. Ztschr. **179**. 272—75. 1926. Lund, Med.-chem. Inst.) GES.

László Kostyál, *Die Reaktion des Darms und ihre Bedeutung für die Resorption der Fette*. Im Dünndarminhalt von Hunden, Ratten u. anderen Tieren wurde ein PH unter 7 gefunden. Also für die Entstehung von Na-Seifen ein ungeeignetes Milieu. (Magyar arvosí arch. **27**. 276—81. 1926; Ber. ges. Physiol. **37**. 345—46. Ref. KOSTYÁL.)

OPPENHEIMER.

L. Karlik, *Über den gegenwärtigen Stand der Lehre von Cholesterinstoffwechsel*. Übersichtsreferat. (Mediko-biologičeskij žurnal **2**. 76—97. 1926; Ber. ges. Physiol. **37**. 339. Ref. v. KRÜGER.)

OPPENHEIMER.

Yoshimi Matsuda, *Eine biochemische Untersuchung des Zahnwachstums*. Die oberen u. unteren Schneidezähne männlicher weißer Ratten wurden im Alter von 23, 30, 50, 65, 75, 100 u. 150 Tagen getrennt auf ihren Gehalt an W., Asche, organ. Substanz, Ca, P u. Mg untersucht. Die unteren Schneidezähne sind wegen ihres höheren Aschengehalts schwerer als die oberen, während der Wassergehalt in beiden ungefähr gleich ist. Der Aschengehalt (Ca, P, Mg) nimmt mit dem Alter zu, der an W. ab, der an organ. Substanz (unregelmäßig) ebenfalls ab. Während der Gehalt an Asche, P u. Ca mit dem Alter einander parallel verläuft, nimmt der Gehalt an Mg stärker zu, der also, ebenso wie bei den Knochen eine besondere Stellung im Wachstum einnimmt. Der %-Gehalt der Asche der unteren Zähne ist an Ca höher, an Mg niedriger als der der unteren, während der %-P-Gehalt gleich ist. Durch die Pubertät wird das Wachstum der Zähne verlangsamt. (Journ. Biol. Chem. **71**. 437—44. Philadelphia, Wistar-Inst.)

LOHMANN.

Ilie Piticariu und Leo Engler, *Untersuchungen über den Ursprung des Bilirubins*. Der Bilirubingehalt der Exsudate bei Patienten mit Ergüssen oder des Liquors bei Hämatomyelien ist größer als der des Serums, woraus geschlossen wird, daß außer den Sternzellen der Leber noch andere Gallenfarbstoffbildungsstätten vorkommen. (Bull. et mém. de la soc. méd. des hôp. de Bucarest. **8**. 41—47. 1926; Ber. ges. Physiol. **37**. 339. Czernautz, I. serv. méd. hop. central. Ref. BLOCH.)

OPPENHEIMER.

Ch. Kroetz, *Gewebsbeeinflussung durch Röntgenstrahlen*. Froshautpermeabilität für Salze nimmt nach Röntgenbestrahlung zu. Für KOH, NH₃, HgCl₂ wird eine erhöhte Giftempfindlichkeit der „strahlendenaturierten“ Zellmembranen festgestellt. Feststellung der Veränderungen im Blutchemismus (Na-, K-, Ca-, Albumin-Globulin-gehalt) nach Bestrahlungen (Kaninchen- u. Meerschweinchenverss.) (Strahlenther. **22**. 319—21. 1926; Ber. ges. Physiol. **37**. 261—62. Greifswald, Med. Klin. Ref. LÜDIN.)

OPPENHEIMER.

Fumiwo Shiratori, *Vergleichende Untersuchung über die pharmakologische Wirkung von Chinin, Cinchonin und Cinchonidin*. (Vgl. S. 1184.) Feststellung der quantitativen Unterschiede in der Wrkg. der 3 Alkaloide auf die verschiedensten pharmakolog. Testobjekte. (Folia japon. pharmac. **1**. 28—46. 1925; Ber. ges. Physiol. **37**. 463—64. Kyoto, Pharmakol. Inst. Ref. SHIRATORI.)

OPPENHEIMER.

Chichio Tamiya, *Experimentelle Studien über den Oesophagus*. I. Mitt. *Über die Wirkung einiger Pharmaca und Ionen auf die Längsmuskulatur des Kaninchen-Oesophagus*. Einzelne Teile des Kaninchen-Oesophagus wurden bei 40° in LOCKEScher Lsg. der Wrkg. von Pharmaca, sowie K⁺ u. Ca⁺⁺ ausgesetzt. Es wurden in verschiedenen Verdd. geprüft: *Atropin, Pilocarpin, Adrenalin, Cornuticum ergoticum, Physostigmin, Pituitrin, Papaverin, Nicotin*, sowie die Gegenwrkg. einzelner Pharmaca untereinander. Danach wird der subphren. Teil sowohl durch Vagus wie Sympathicus innerviert, wobei die im Sympathicus enthaltenen Fasern hemmend sind. Tonus u. Bewegung

werden oft ganz unabhängig voneinander beeinflusst. Es besteht ein auffallender Unterschied zwischen dem sub- u. supraren. Teil der Speiseröhre. Das feinere Wesen der Vagus- u. Sympathicuserregung durch Pilocarpin bzw. Adrenalin besteht nicht in einer Mobilisation von K⁺ bzw. Ca⁺⁺. (Proc. Imp. Acad. Tokyo 2. 502—05. 1926. Tokio, Kaiserl. Univ.)

LOHMANN.

C. Heymans und P. Régniers, *Über die Einwirkung des Ergotamins und des Ergotininis auf die Gefäße und den Sympathicus*. Bei Durchspülungsverss. des Kaninchenkopfes mit Ringerlsg., die Ergotamin- u. Ergotininatartrat in Konz. von 1:75000 bis 1:185000 enthielt, wurde gezeigt, daß die beiden Alkaloide die bei elektr. Reizung des Halsympathicus auftretende Gefäßverengung vermindern oder gänzlich aufheben können. Peripher konnte wieder der Antagonismus zwischen Adrenalin u. Ergotamin gezeigt werden. (C. r. soc. de biologie 96. 130—31. Gand, Pharmacodynam. Inst., Univ.)

LOHMANN.

Antoine Dobrzanski, *Nikotinwirkung auf die Bewegungen der Cilienepithelien*. Testobjekt: Oesophagus des Frosches. Nikotinkonz. 1:10 000 bis 1:5000 haben auf die Geschwindigkeit der Cilienbewegung keinen Einfluß. Bei Konz. 1:1000 tritt anfänglich eine Beschleunigung ein, später eine Verlangsamung, die bei Konz. 1:100 sofort u. stark sich bemerkbar macht. Auch Zigarettenrauch lähmt die Cilien. (C. r. soc. de biologie 96. 53—55. Paris, Fac. de méd. Labor. therap.)

OPPENHEIMER.

Raymond-Hamet, *Yohimbin und Quebrachin*. Die beiden genannten Alkaloide, deren chem. Identität von FOURNEAU u. PAGE [1924] behauptet, von FILIPPI [1917] angezweifelt wurde, haben genau die gleichen pharmakolog. Eigg. (C. r. soc. de biologie 96. 2—5.)

OPPENHEIMER.

A. Miller, *Die Chemovaccintherapie bei experimenteller Meningokokkeninfektion*. Bei der Meningokokkeninfektion des Meerschweinchens hat sich die *Optochin-Meningokokkennaccine* als ein stärkeres Erregungsmittel lokaler Immunvorgänge erwiesen als die Lsgg. von *Optochin* oder von *Vaccine* allein. (Journ. Immunology 12. 467—76. 1926. Leningrad, State inst. f. the Perfect. of Physician.)

OPPENHEIMER.

W. Mayer-Gross und H. Stein, *Über einige Abänderungen der Sinnestätigkeit im Meskalinrausch*. (Zeitschr. f. d. ges. Neurol. u. Psychiatrie 101. 354—86. 1926; Ber. ges. Physiol. 37. 474—75. Heidelberg, Psychiatr. u. med. Klin. Ref. HENNEBERG.)

OPPENHEIMER.

Shiro Takagi, *Über die lokalanästhesierende Wirkung verschiedener Arzneimittel*. I. Mitt. Prüfung der anästhet. Wrkg. an der Froschpfote, wenn method. die Resorption ausgeschlossen ist. Freie Säure u. Basen wirken stark. *Chloralhydrat*, *Paraldehyd*, *Urethan* anästhesieren komplett erst in 5—10% Lsg. Von *Carbolsäure*, *Guajacol*, *Benzoessäure*, *Na-Benzolat*, *Tannin*, *Antipyrin*, *Campher* u. *Salicylsäure* wirkt letztere am stärksten (0,07%). Von *Cocain*, *Chinin*, *Optochin*, *Sinomenin*, *Curare*, *Atropin*, *Veratrin* u. *Aconitin* ist ebenfalls das letzte das stärkste Anästhetikum. *Saponin*, *Pikrotoxin* u. *Digitalisinfus* sind schwach wirksam. *Tetrodotoxin-Lsg.* (käufliche) ruft in 7—8-facher Verd. vollständige Anästhesie hervor. (Folia japon. pharmakol. 1. 324—40. 1925; Ber. ges. Physiol. 37. 448. 1926. Kyoto, Pharmakol. Univ. Ref. TAKAGI.)

OPPENHEIMER.

M. Levi, *Das Elektrogramm des isolierten Herzens während der Einwirkung von Chloroform*. (Boll. d. soc. di biol. sperim. 1. 102—07. 1926; Ber. ges. Physiol. 37. 374. Turin, Istit. di fisiol. Ref. WACHHOLDER.)

OPPENHEIMER.

Ken Itô, *Vergleichende Studien über die pharmakologische Wirkung des Bromalhydrats und Chloralhydrats*. Bei Mäusen kommt es nach subcutaner Bromalhydrat-injektion nie zu einem typ. Schlaf. Die hypnot. Dosis des Chloralhydrats ist 3,5 mg pro 10 g Maus, die tödliche 10,5 mg. Die letale Bromalhydratdosis ist 0,55 mg. Auch an isolierten Organen (Froschherz, Kaninchendarm usw.) tritt die viel stärkere Giftig-

keit des Bromalhydrates hervor. (Folia japon. pharmacol. 2. 237—68. 1926; Ber. ges. Physiol. 37. 449. Kyoto, Pharmakol. Inst. Ref. ITO.) OPPENHEIMER.

Saburo Ishibashi, *Untersuchung über die kombinierte Anwendung der Antipyretica*. Nach Vorbehandlung mit Chloralhydrat wirkt Antipyrin stärker, Veratrin u. Pikrotoxin schwächer, Chinin wie beim n. Tier. Antipyrin u. Krampfgifte entfiebern, kombiniert schwächer als jedes für sich. Die kombinierte Wrkg. von Antipyrin u. Chinin entspricht der Summe der Einzelwrkkg. der beiden Pharmaca. Chinin u. Krampfgifte wirken in Kombination, ebenso wie die Kombination Veratrin u. Pikrotoxin stärker antipyret. (Folia japon. pharmacol. 1. 182—96. 1925; Ber. ges. Physiol. 37. 451. 1926. Kyoto, Pharmak. Inst. Univ. Ref. ISHIBASHI.) OPPENHEIMER.

Hyōjirō Tanaka, *Über den Einfluß der Säuren, insbesondere der Milchsäure und ihrer Natriumsalze auf die Gefäße*. Die Froschgefäße reagieren auf Durchströmung mit Milch-, Essigsäure u. HCl unabhängig von der Konz. mit Verengung. Die Gefäße des Kaninchenohrs erweitern sich bei verd. Lsgg., verengern sich bei höheren Konz. Der Übergang von der einen zur anderen Wrkg. scheint von der [H⁺] abhängig zu sein u. liegt dementsprechend bei den verschieden stark dissoziierten Säuren bei verschiedenen Konz. Die Na-Salze erweitern, nur milchsaures Na verengt am Kaninchenohr in verd. Lsgg. (Folia japon. pharmacol. 2. 94—119. 1926; Ber. ges. Physiol. 37. 444—45. Kyoto, Pharmakol. Inst. Ref. TANAKA.) OPPENHEIMER.

Giuseppe Vascellari, *Untersuchungen über Tabakschädigung*. I. Lokale Wirkung des Ammoniaks auf die Blutgefäße. II. Die zusammenwirkende Beeinflussung mehrerer Komponenten des Tabaks auf die Blutgefäße. I. NH₃ wirkt 1:100 000 bis 500 000 erweiternd, 1:50 000 bis 75 000 schwach, 1:20 000 stark verengernd auf die Extremitätengefäße der Katzen. II. Pyridin u. NH₃ erhöhen in Mengen, die selbst dilatator. wirken, den gefäßverengernden Einfluß des Nicotins, ja führen die Konstriktion herbei, selbst wenn es sich um indifferente Nicotinnmengen handelt. Die vasokonstriktor. Einflüsse des Tabaksrauchs sind dadurch erklärt. (Biochim. e terap. sperim. 13. 51—58. 59—71. 1926; Ber. ges. Physiol. 37. 470—71. Padua, Istit. di patol. spec. med. dimostr. Ref. FRÖHLICH, HERXHEIMER.) OPPENHEIMER.

Soma Weiß, *Die Wirkung von Atropin, Chinin, Chinidin und Ouabain auf die fibrilläre Zuckung des Skelettmuskels*. Atropin hebt die fibrillären Physostigminzuckungen nur bis zu einem gewissen Grade auf. Der Antagonismus ist deshalb kein vollständiger, weil nur die Nervmuskelemente durch Atropin beeinflusst werden, die als parasympath. anzusprechen sind. Chinin u. Chinidin unterdrücken auch die Zuckungen, die Atropin nicht aufhebt. Dagegen werden die klon. Krämpfe nach Chinin bzw. Chinidin weder durch Physostigmin noch Atropin aufgehoben. Die durch Atropin aufgehobene Physostigmindrüsenwrkg. bleibt durch Chinin unbeeinflusst. Ouabain als Digitaliskörper wirkt nicht auf die fibrillären Zuckungen. (Proc. of the soc. f. exp. biol. a. med. 23. 567—68. 1926; Ber. ges. Physiol. 37. 464—65. Boston, Dep. of physiol., Harvard med. school.) OPPENHEIMER.

Kokichi Matsushima, *Vergleichende Untersuchung über die Empfindlichkeit des Herzens und der Gefäße den Pharmaca der Digitalisgruppe gegenüber*. Von Digitalin, Digitalein, Helleborein, Strophanthin, Convalon (Convallarin? Ref.), Zymalin (Cymarlin? Ref.), BaCl₂ wird die minimale Konz. bestimmt, die in 30 bis 40 Min. die Ausflußmenge des Schenkel- u. Eingeweidegefäßpräparats des Frosches u. der Kaninchenohrgefäße auf die Hälfte der anfänglichen zu reduzieren. (Folia japon. pharmacol. 2. 30—44. 1926; Ber. ges. Physiol. 37. 466. Kyoto, Pharmakol. Inst. Univ. Ref. MATSUSHIMA.) OPPENHEIMER.

Shizuma Tsuruta, *Pharmakologische Studien an dem Alkaloid von Cocculus laurifolius D. C.* Durch das genannte Alkaloid wird bei Frosch, Maus u. Kaninchen erhöhte Reflexerregbarkeit, Krämpfe, Motilitätsstörung u. Atemlähmung bewirkt. Isolierte Gefäße werden verengt. Der Blutdruck sinkt. Herzlähmung erst bei

höheren Dosen. Entfieberung bei Stichfieber des Kaninchens. Beim Hund Förderung der Lymphblgd. (Folia japon. pharmacol. 2. 269—87. 1926; Ber. ges. Physiol. 37. 477. Osaka, Inn. med. Klin. Eisenbahnhosp. Ref. TSURUTA.) OPPENHEIMER.

Masaharu Ogawa, *Über die Blutdruckwirkung des Adrenalins*. (Folia japon. pharmacol. 1. 440—48. 1925; Ber. ges. Physiol. 37. 454. 1926. Kyoto, Pharmakol. Inst. Ref. OGAWA.) OPPENHEIMER.

Fumio Seto, *Studien über die pharmakologische Reaktion der Venen*. I. Mitt. An dem Bauchvenenpräparat des Frosches u. der Randvene des Kaninchenohrs wirken *Adrenalin*, *Nicotin*, *Strychnin*, *Digitalein*, *Ba* u. *Coffein* (dieses nur von 0,01% ab) kontrahierend. *Nitrite* u. *Coffein* (verd. als 0,01%) erweitern. (Folia japon. pharmacol. 2. 305—18. 1926; Ber. ges. Physiol. 37. 445—46. Kyoto, Pharmak. Inst. Univ. Ref. SETO.) OPPENHEIMER.

Hirotsada Misawa, *Über das Wesen der Wasserintoxikation*. Das Wesen der Wasserintoxikation (nach ROWNTREE) beruht nach dem Vf. auf der Entsalzung der Gewebe u. des Blutsersums. (Proc. Imp. Acad. Tokyo 2. 513—16. 1926. Tokyo, Kaiserl. Univ.) LOHMANN.

Elin Helaers, *Wirkung von Hexeton auf die Atmung bei der Morphinvergiftung*. (Vgl. S. 477.) Es wird die Wrkg. des *Hexetons* auf die Atmung des morphinvergifteten Kaninchens in Na-Benzoylsg. untersucht. Die Verss. ergeben, daß die atmungssteigernde Wrkg. auch hier statthat, u. daß sie ausschließlich auf das *Hexeton* zurückzuführen ist. (C. r. soc. de biologie 96. 122—25. Brüssel, Therapeut. Inst., Univ.) LOH.

S. Zyganow, *Über die Wirkung der Lecithine auf den Ablauf der Strychninvergiftung*. (Vgl. S. 1039.) Vorangehende Injektion von *Lecithinemulsionen* erhöht die Empfindlichkeit der Kaninchen gegen *Strychnin*. (Zurnal eksperimental'noj biologii i mediciny 1926. 71—82. 83—84; Ber. ges. Physiol. 37. 471. 1926. Odessa, Pharmakol. Labor. staatl. med. Inst. Rf. STEIDLE.) OPPENHEIMER.

Masaharu Tachi, *Über die entgiftende Wirkung der Leber gegen Strychnin*. *Strychnin* ist intraportal injiziert viel weniger giftig als bei peripherer intravenöser Injektion. Bei der Durchströmung der isolierten Leber mit strychninhaltiger Fl. geht *Strychnin* verloren. (Folia japon. pharmacol. 2. 5—12. 1926; Ber. ges. Physiol. 37. 471. Kyoto, Pharmakol. Inst. Univ. Ref. TACHI.) OPPENHEIMER.

Kaichiro Kamada, *Über den Einfluß von Säure und Alkali auf die Krampfgiftwirkung*. *Na-Salicylat* wird durch Säure-, *Strychninnitrat* durch Alkalizusatz in der krampfverregenden Wrkg. verstärkt. *BaCl₂* u. *Pikrotoxin* weder durch die eine noch durch das andere, woraus sich auf der Hand liegende Folgerungen für den Mechanismus der Verstärkung ergeben. (Folia japon. pharmacol. 1. 197—228. 1925; Ber. ges. Physiol. 37. 445. 1926. Kyoto, Pharmakol. Inst. Univ. Ref. KAMADA.) OPPENH.

Nikolaus Alders, **Hermann Chiari** und **Daniel Laszlo**, *Über das glykolytische Vermögen zellfreier Extrakte aus Tumoren und anderen Geweben*. Das Gewebe wurde fein zerkleinert in 0,1% Glucose enthaltender Ringerlsg. (pH = 7,8) bei 37° 1 Stde. langsam geschüttelt u. der Extrakt steril filtriert. In diesem Extrakt wurde als Maß der Glykolyse die Abnahme der Gesamtkohlenhydrate colorimetr. nach DISCHE u. POPPER (Biochem. Ztschr. 175. 371; C. 1926. II. 2935) nach 1- bzw. 2-std. Schütteln bei 37° gemessen. In Mäusetumoren betrug die Kohlenhydratabnahme pro g extrahiertes Gewebe u. Stde. bei 37° zwischen 0,6—2,2 mg Zucker. Die Glykolyse sistierte nach 2 Stdn. Die Filtrate aus Rattenlebern waren unwirksam, solche aus Rattennieren in etwa der Hälfte der Fälle wirksam. Bei Muskelfiltraten schwankte die Zuckerabnahme zwischen 0,42—2,27 mg. Bakterienwrkg. liegt nicht vor. (Biochem. Ztschr. 180. 46—60. Wien, Physiol. Inst. u. Pathol.-anat. Inst., Univ.) LOHMANN.

Keizō Uei, *Über den Einfluß einiger Metallsalze auf das Wachstum des Rattensarkoms in vitro*. Mg- u. Fe-fördern, Zn- u. Cu-Salze hemmen in minimalen Mengen

das Wachstum der Tumoren in Invitrokulturen. (Folia japon. pharmacol. 2. 288 bis 294. 1926; Ber. ges. Physiol. 37. 308—09. Kyoto, Pharmakol. Inst. Ref. UEL.) OPP.

G. Analyse. Laboratorium.

Ezer Griffiths und **J. H. Awbery**, *Ein Hygrometer mit Glycerin*. Es wird ein Hygrometer beschrieben (Abb. im Original), bei dem die Luftfeuchtigkeit aus der Änderung des Brechungsindex einer dünnen Glycerinschicht, die entweder direkt oder mit Hilfe von Zigarettenpapier auf die Prismenfläche eines ABBÉ'schen Refraktometers gebracht wird, bestimmt werden kann, nachdem die Beziehung zwischen der relativen Feuchtigkeit u. dem Brechungsindex einer damit im Gleichgewicht stehenden dünnen Glycerinschicht ermittelt worden ist. Die Einstellung des Gleichgewichts erfordert ca. 10 Min. (Proc. Physical Soc. London 39. 79—84. 1926. Nat. Physical Labor.) KRÜGER.

W. Ewald, *Über ein neues Mikromanometer (Wassersäulenminimeter)*. Die Vorr. ist zum Messen sehr kleiner Druckhöhen von Gasen, z. B. des Staudrucks bei langsam (mit der Geschwindigkeit 1 m sec^{-1}) sich bewegenden Gasen, bestimmt. Von 2 kommunizierenden Gefäßen wird das eine soweit gehoben, bis der Höhenunterschied der Flüssigkeitsspiegel dem Meßdruck das Gleichgewicht hält, wobei die Einstellung des Spiegels durch Anvisieren einer in der Fl. (W.) befindlichen vergoldeten Spitze erfolgt, deren von der Wasserfläche reflektiertes Bild mit der eigentlichen Spitze bei Betrachtung von unten ein \times -Kreuz bilden muß. Diese Stellung läßt sich auf $\frac{1}{1000}$ mm genau einstellen, u. der Gesamtmeßbereich beträgt 120 mm. Das Meßverf. wird an Hand einer Abbildung des App. genau beschrieben. (Ztschr. f. Instrumentenkunde 47. 97—98. Berlin-Friedenau, Askania-Werke.) BÖTTGER.

Wo. Ostwald und **R. Auerbach**, *Zur Meßmethodik der Viscosimetrie bei variabler Fließgeschwindigkeit und über ein neues Viscosimeter (Überlaufviscosimeter)*. Über die Geschwindigkeitsfunktion der Viskosität disperser Systeme. VI. (V. vgl. Kolloid-Ztschr. 38. 261; C. 1926. I. 3132.) Die bisher gebräuchlichen Viscosimeter von COUETTE, HESS u. a. werden krit. beschrieben. Sie haben den Nachteil, daß in ihnen das Sol einer mechan. Behandlung ausgesetzt wird u. dadurch Viskositätsänderungen erleidet. Diese Nachteile werden bei den Viscosimetern von AUERBACH (Kolloid-Ztschr. 36. Erg.-Bd. 252; C. 1925. II. 1374) u. von Wo. OSTWALD (l. c.) vermieden; diese Modelle haben Vff. neuerdings durch Konstruktion eines sog. *Überlaufviscosimeters* für Druckviscosimetrie verbessert. Die zu messende Fl. fließt wie früher aus einem Fallrohr unter ihrem eigenen hydrostat. Druck aus, wird aber nicht in ein Vorratsgefäß geleitet, dessen Niveau bei der Messung sich dauernd ändert; dafür ist eine Überlaufvorr. angebracht, die den unteren Fl.-Spiegel während der ganzen Messung konstant hält u. die mit der Nullpunktstellung der Fl. im Rohre kommuniziert. Die Korrektion bei der Druckberechnung fällt also weg, da während der Messung jede Ablesung am Rohre numer. gleich dem wirksamen Drucke in cm Flüssigkeitssäule ist (vgl. Abb. im Original). Der Meßvorgang u. die rechner. Auswertung der Meßergebnisse wird ausführlich an *Baumwollgelbolen* demonstriert. (Kolloid-Ztschr. 41. 56—62. 1926. Leipzig, Physikal.-chem. Inst.) WURSTER.

Albert Pérad, *Untersuchung über die monochromatischen Strahlungen des Cadmiums in den Michelsonschen und Hamyschen Lampen vom Gesichtspunkt ihrer Anwendungen in der Meßtechnik*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1060; C. 1926. II. 2662.) In dem Gebiet niedriger Spannungen zeigen beide Lampen gleiche Spektren u. Interferenzen. Das spezielle Spektrum der HAMYSchen Lampe entsteht allmählich mit steigender Spannung. Dasselbe macht sich durch eine Umkehr des roten Strahls bemerkbar, welcher in zwei Komponenten gleicher Intensität mit einem Abstand von $0,0012 \text{ m}\mu$ gespalten wird. Diese Erscheinung ist nur bei Lampen mit Einschnitt zu beobachten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 183. 1101—03. 1926.) ENSZLIN.

A. Lebedew, *Ein Verfahren zum Adjustieren von Spektrometern ohne die Anwendung einer planparallelen Platte*. Vf. leitet theoret. ein Verf. ab, um die opt. Achse des Kollimator- u. des Fernrohrs eines Spektrometers senkrecht zur Umdrehungsachse des Fernrohres ohne die Anwendung einer planparallelen Platte lediglich durch die Verwendung einer gut spiegelnden Fläche (z. B. einer der Prismenflächen) einzustellen u. beschreibt seine prakt. Ausgestaltung. (Journ. Scient. Instruments 4. 100—01. Leningrad, Optisches Inst.) BÖTTGER.

W. D. Haigh, *Eine Methode zur Bestimmung der Extinktionskoeffizienten optischer Gläser für Strahlen des sichtbaren Spektrums*. Ausführliche Beschreibung der früher (Journ. Scient. Instruments 3. 211; C. 1926. I. 3615) kurz geschilderten Apparatur nebst Messungsergebnissen an einigen Gläsern. (Proc. Optical Convention 1926. 327—46.) RÖLL.

Max Wimmer, *Über die Beeinflussung der ultravioletten Kohlensäureabsorptionsbände bei $4,27 \mu$ durch fremde Gase und ihre Anwendung zur Gasanalyse*. Vf. untersucht die Abhängigkeit der Absorption der CO_2 -Bände bei $4,27 \mu$ von Fremdgaszusatz mit dem Ergebnis, daß die durch Linienverbreiterung bedingte scheinbare Verstärkung der Absorption durch den Zusatz von Gasen in der folgenden Reihenfolge zunimmt: Ar, Luft, N_2 , H_2 . Aus diesen Verss. wird ein Verf. gewonnen, um den CO_2 -Gehalt eines Gasmischens zu bestimmen, falls Natur des Zusatzgases u. Gesamtdruck bekannt sind. Bei einem CO_2 -Partialdruck von 0,02 bis 1 mm Hg beträgt die Genauigkeit 2%, bei höheren Drucken dagegen nur 10%. Die Methode ist daher zur Best. sehr kleiner CO_2 -Mengen besonders geeignet. (Ann. der Physik [4] 81. 1091—1112. 1926.) STEIN.

H. Beutler, *Eichung des Kochschen Mikrophotometers für absolute Messung von Schwärzungen*. Die Arbeit wurde ausgeführt, um das KOCHsche Registrierphotometer zur Messung absoluter Schwärzungen sehr kleiner Objekte zu benutzen, die sonst nur dem Mikroskop u. subjektiven Methoden zugänglich sind. Die Brauchbarkeit des App. für diesen Zweck wurde an einem Pt-Stufenfilter bewiesen. (Ztschr. f. Instrumentenkunde 47. 61—71. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst.) BÖTTGER.

G. Hansen, *Verwendung der lichtelektrischen Alkalizelle im Registrierphotometer nach P. P. Koch*. Vf. teilt eine Anzahl von Beobachtungen an dem von P. P. KOCH (Ann. der Physik [4] 39. 705. 1912) konstruierten Mikrophotometer mit, bei dem die KOCHsche Kompensationszelle durch einen festen Widerstand ersetzt war. Die Beobachtungen haben zur Konstruktion des Registrierphotometers der Firma CARL ZEISS in Jena geführt; ihre auszugswise Wiedergabe ist indes ohne die beigegebenen Kurven nicht möglich. (Ztschr. f. Instrumentenkunde 47. 71—74. Charlottenburg.) BÖTTGER.

Hans Kleinmann, *Ein neues Colorimeter für kleine Flüssigkeitsmengen*. (Mikrocolorimeter). Der App. ist nach dem Dubosqprinzip konstruiert u. erfordert zur Messung 1 ccm Fl. Trotz starker Verkleinerung der Radien der Tauchröhren u. der zylindr. Gefäße zur Aufnahme der Fl. ist das Gesichtsfeld ebenso groß wie bei den Dubosqapp. Die Tauchhöhe läßt sich bis zu 60 mm meßbar variieren, der Gesichtswinkel α beträgt $4,5^\circ$, die Meßgenauigkeit ist ca. 1%. Somit ist eine Verminderung der Analysensubstanz um das 20—50-fache möglich geworden. Vf. gibt eine genaue Beschreibung des App., seiner Prüfung u. Handhabung (Hersteller: Firma SCHMIDT & HAENSCH, Berlin). (Biochem. Ztschr. 179. 276—86. 1926. Berlin, Chem. Abt. des Patholog. Inst. der Charité.) GESENIUS.

W. U. Behrens, *Eine Vereinfachung der elektrometrischen p_{H} -Bestimmung*. Es wird eine Meßbrücke beschrieben, die eine direkte Ablesung der p_{H} -Werte mit Hilfe einer Skala ermöglicht. (Biochem. Ztschr. 178. 181—83. 1926. Leipzig-Möckern.) SIT.

I. M. Kolthoff und F. Tekelenburg, *Die potentiometrische Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration bei höheren Temperaturen*. Hg_2Cl_2 -Elektroden bewahren sich für Messungen bei höherer Temp. nicht, sie sind zu langsam in der Temp.-Einstellung

u. geben bei Wiederabkühlung höher positive Werte als vor dem Erhitzen. Das Potential der Chinhydronelektrode ist über 40° inkonstant, wenn nicht öfters frische Lsg. eingeführt wird. Der Temp.-Koeffizient der EK. der n. Hg_2Cl_2 -Elektrode zwischen 0 u. 60° wurde zu $0,00059$ V/Grad im Mittel bestimmt, der der Chinhydronelektrode in einer Mischung von $0,01$ -n. HCl — $0,09$ -n. KCl (Standardmischung) zu $-0,00031$ im Mittel. Es wurde das Potential einer H_2 -Elektrode in Standardmischung bei Temp. von 0 — 70° gegen eine Chinhydronelektrode von 0° gemessen, Temp.-Koeffizient $+0,00046 \pm 0,00001$. Daraus wird für das Element Chinhydronelektrode— H_2 -Elektrode als Temp.-Koeffizient berechnet $-0,00077 \pm 0,00002$, gefunden $-0,00076 \pm 0,00001$ in Standardmischung, dasselbe in Puffergemischen. Für die n. H_2 -Elektrode berechnet sich ein Temperaturkoeffizient von $+0,00087$. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **46**. 18—27. Utrecht, Pharm. Lab. Univ.)

R. K. MÜLLER.

Jasper B. O'Sullivan, *Das Verhalten von Chinhydronelektroden in neutralen Kupfersulfatlösungen*. Chinhydronelektroden geben in mit H_2SO_4 angesauerter Kupfersulfatlsg. ein bestimmtes u. unveränderliches Potential, während sich in einer neutralen Lsg. mit der Zeit ein Ansteigen des Potentials bemerkbar macht. Vf. zeigt, daß dieser Effekt nicht, wie vermutet, durch Autooxydation des Chinhydronelektroden oder durch Komplexbildung zwischen Cu-Ion u. organ. Verb. hervorgerufen wird, sondern er scheint seinen Grund in der langsamen Hydrolyse des Kupfersulfates zu finden. (Trans. Faraday Soc. **23**. 52—56.)

BENJAMIN.

L. Rosenthaler, *Titrationen mit Chlorkalklösungen*. Bei geeigneter Aufbewahrung (Lichtschutz, möglichst tiefe Temp.) sind 1% ig. Chlorkalklsgg. relativ haltbar. Sicherer ist aber, den Titer täglich frisch zu bestimmen. Die Lsg. wird mit Na-Arsenitlsg. (5 g As_2O_3 mit 5 g KHCO_3 in 10 g W. bis zur Lsg. kochen, k. auf 1 l auffüllen. Titer von Zeit zu Zeit gegen J prüfen!) titriert, bis beim Tüpfeln auf KJ-Stärkepapier Blaufärbung ausbleibt. Dann Verd. auf 200 cem, schwaches Ansäuern mit Essigsäure, Zusatz von 1 g KHCO_3 u. 1 Körnchen KJ u. nach Zusatz von Stärkelsg. mit Arsenitlsg. Titration auf farblos. Ebenso wird bei den Titrationen die überschüssige Chlorkalklsg. (Filtrat von 10 g Chlorkalk mit 1 l gutem Brunnen- oder Leitungswasser, das auch zum Verd. dient) zurücktitriert. Beleganalysen mit Liquor arsenicalis Fowleri (wegen A.-Gehalt sofort fertig titrieren!), Tartarus stibiatus (vor Rücktitration einige Minuten warten), SO_2 (Lsg. in überschüssige Chlorkalklsg. laufen lassen, $\frac{1}{2}$ Stde. warten) u. H_2O_2 (käufliche Lsg. 10 -fach verd. 10 Min. warten). (Apoth.-Ztg. **42**. 23—24. Bern.)

HARMS.

Elemente und anorganische Verbindungen.

F. Oberhauser, *Verfahren zur Abscheidung der Phosphorsäure im qualitativen Analysengang mit Zirkonsalz*. Es wird eine Phosphorsäuretrennung beschrieben, die auf der Unlöslichkeit des Zirkonphosphats in Essigsäure beruht u. manche Vorteile gegenüber den bisher üblichen Methoden bietet. — Bei der Phosphorsäureabscheidung in salzsaurer Lsg. wird sie nicht quantitativ ausgefällt, der Nd. ist wegen seiner schleimigen Beschaffenheit sehr schlecht filtrierbar (vgl. CURTMAN, MARGULIES u. PLECHNER Chem. News **129**. 299. 316; C. **1925**. I. 413); Zirkonphosphat, Zirkonhydroxyd u. HCl verschiedener Konz. wirken in der Weise aufeinander ein, daß Zirkonphosphat unter Bldg. eines komplexen Salzes gel. wird. — Bei der Einw. von sd. verd. HCl auf in der Hitze mit NH_4Cl u. NH_3 gefälltes Zirkonhydroxyd war das ungel. Hydroxyd in allen Fällen gallertig u. sehr schwer filtrierbar geworden; die Löslichkeit des Zirkonhydroxyds ist schon bei sehr geringer HCl -Konz. ganz bedeutend. — Bei längerer Einw. von sd. konz. HCl auf Zirkonphosphat konnten nur Spuren Zr im Filtrat nachgewiesen werden. — Um den Einfluß des $\text{Zr}(\text{OH})_4$ u. der HCl auf die Löslichkeit des Zirkonphosphats in der Hitze zu verfolgen, wurden verschiedene Mengen Hydroxyd u. Phosphat mit einem bestimmten Vol. HCl verschiedener Konz. gekocht (2 Min.); die Zahlen

ergeben, daß eine Menge von 0,1162 g ZrO_2 als $Zr(OH)_4$ bei einer HCl-Konz. von ca. 2% nach 2 Minuten langem Kochen im Minimum ca. 7 mg P_2O_5 lösen. — Der bisher übliche Nachweis der Phosphorsäure im Filtrat mit Ammoniummolybdat fiel negativ aus; erst nach mehrmaligem Eindampfen mit viel konz. HCl fiel der Nd. von Ammoniumphosphormolybdat quantitativ aus. Offenbar liegt ein komplexes Salz von Zirkonphosphat vor; l. in W.; wird in festem Zustande erhalten durch rasches Zugeben von überschüssiger Zr-Salzlsg. zu einer sauren Phosphatlsg. oder durch Erhitzen von Zirkonphosphat mit $Zr(OH)_4$ u. HCl. — $Zr(OH)_4$ sowohl wie Zirkonphosphat halten in salzsaurer Lsg. größere Mengen Fe-, Cr- u. Al-Hydroxyd zurück. Verss. zeigten, daß bis zu etwa 0,3-n., d. h. ca. 1%_{ig}. HCl die genannten Hydroxyde total adsorbiert sein können; erst beim Kochen mit 0,7-n. HCl wurden sie vollständig aufgelöst, gleichzeitig gehen aber dabei bedeutende Mengen des $Zr(OH)_4$ u. des Zirkonphosphats in Lsg., welche dann im weiteren Gang der Analyse beim Ausfällen durch ihre große adsorbierende Wrkg. den Nachweis kleinerer Mengen der Erdalkalien u. des Mg stören. — Diese Übelstände lassen sich in essigsaurer Lsg. vermeiden u. die Phosphorsäureabscheidung sich so schnell durchführen. Das bei Anwendung von ca. 1 g Substanz erhaltene Filtrat vom H_2S -Nd. wird vom H_2S befreit, nach der Trennung von Co u. Ni die oxydierte Lsg., die Fe (III), Al, Cr, Mn, Zn, Ba, Sr, Ca, Mg, Na, K u. eventuell Ti enthält, mit NH_4Cl u. ca. 10 ccm gesätt. Zirkonnitrat- oder -oxychloridslg. erwärmt, NH_3 zugefügt, gekocht u. mit Essigsäure angesäuert; die Gesamtlsg. darf nicht über 8% Essigsäure enthalten; nach Erhitzen zum Sieden u. Filtrieren enthält der Rückstand das gesamte Phosphat als bas. Zirkonphosphat, das überschüssige Zr als $Zr(OH)_4$, den größten Teil von Fe-, Al- u. Cr-Hydroxyd, das Filtrat Zn, Mn, Erdalkalien, Mg, Alkalien u. kleinere Mengen Fe, Cr u. Al als Acetate. — Den Rückstand übergießt man mit verd. HCl, erwärmt, macht mit NaOH alkal., setzt H_2O_2 zu u. kocht. $Fe(OH)_3$ u. $Zr(OH)_4$ fallen aus. Im Filtrat fällt man durch NH_4Cl u. eventuell $Zr(OH)_4$ aus; einen Teil des Nd. löst man in HCl u. identifiziert Al mikroskop. als K- oder Cs-Alaun. Zur Trennung von Zr u. Al gibt man zur salzsauren Lsg. ein Alkaliphosphat oder -jodat u. weist im Filtrat Al nach; das Chromat erkennt man an den üblichen Rkk.; das eingeeengte Filtrat wird mit NH_4Cl , NH_3 u. $(NH_4)_2S$ behandelt u. weiter nach dem gewöhnlichen Analysengang verfahren. — Erst ca. 10%_{ig}. sd. Essigsäure bringt $Zr(OH)_4$ in Lsg., Zirkonphosphat selbst ist in jeder Essigsäure unl. — Das Fällungsreagens wird aus ca. 20 g Zirkonnitrat oder -oxychlorid in 160 ccm h. W. hergestellt; 1 ccm dieser Lsg. scheidet ca. 70 mg PO_4 ab. — Bei allen Vers.-Analysen wurde durch einmalige Behandlung mit Zr-Salzlsg. die Gesamtphosphorsäure gefällt u. wie im n. Analysengang bei Abwesenheit von Phosphorsäure das Vorhandensein der Metalle an richtiger Stelle nachgewiesen. — Die Zus. des Zirkonerde-Phosphorsäurend. wurde als Gemisch eines hydrat. Nd. von $Zr(OH)PO_4$ u. $Zr(HPO_4)_2$ im Verhältnis 4:3 ermittelt, das bei 105° 9 Moll. H_2O verliert. Der Glührückstand hat die Zus. $2ZrO_2, 5ZrP_2O_7$. Wird der Nd. in ammoniakal. Lsg. gefällt, so hat er wechselnde Zus., je nachdem kleinere oder größere Mengen $Zr(OH)_4$ eingeschlossen werden. — Eine Zirkonerdebest. läßt sich also neben anderen Metallen der $(NH_4)_2S$ u. $(NH_4)_2CO_3$ -Gruppe in stark salzsaurer Lsg. durch überschüssige Phosphatlsg. durchführen; in Ggw. von etwas NH_4Cl lassen sich 0,00001 g/Atom Zr in 100 cm Lsg. nachweisen. Zur Phosphorsäurebest. kann die Methode wegen Bldg. des komplexen Zirkonphosphats u. von Adsorptionsverb. nicht verwendet werden. — In saurer Lsg. scheidet sich also, solange Phosphorsäure vorhanden ist, beim langsamen Zugeben von Zr-Salz ein Gemisch von bas. u. saurem Zirkonphosphat ab; dieser Nd. bildet dann mit einem Teil des überschüssigen Zr-Salzes Adsorptionsverb. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 60. 36—42. München, Techn. Hochschule.)

BUSCH.

J. R. I. Hepburn, *Ein neues und einfaches Verfahren zur Bestimmung von Kohlensäure in Carbonaten*. Der App. besteht aus einer Saugfilterflasche von etwa 750 ccm

Inhalt, die mit einem Kautschukstopfen verschlossen ist, der einen Scheidetrichter von 50 ccm Inhalt trägt, an dessen Stiel in der Flasche sich ein Regangsglas, das auf dem Boden der Flasche steht, lehnt. In das Reagensglas gibt man 0,15—0,3 g Carbonat das man mit W. bedeckt, u. in die Flasche 50 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Barytsg. u. setzt den Kautschukstopfen mit Trichter ein, in den man 3-n. HCl gibt. Dann verbindet man die Saugflasche mit der Saugpumpe u. evakuiert bis zu einem Drucke von 2 cm Hg u. schließt die Saugflasche ab. Dann gibt man tropfenweise die erforderliche Menge HCl zu u. läßt 12—24 Stdn. stehen. Dann wird die Barytlauge wie üblich zurücktitriert. Das Verf. ist auf alle Carbonate anwendbar u. innerhalb 0,5% des theoret. Wertes genau. (Analyst 51. 622—24. 1926. London, N. 7.) RÜHLE.

Miguel Cardelús Carrera, *Die quantitative Bestimmung des Kohlenstoffs in Gußeisen, Stahl und Eisen.* (Vgl. *Quimica e Industria* 3. 207; C. 1926. II. 2465.) Darst. der C-Best. nach der colorimetr. Methode von EGGERTZ, der Best. von Graphit u. Temperkohle nach der üblichen Methode u. nach LEDEBUR, sowie der Best. der Carbide u. Berechnung der Härtungskohle. (*Quimica e Industria* 4. 2—5. Barcelona, Escuela de Ingen. Industr.) R. K. MÜLLER.

W. R. Schoeller und **C. Jahn**, *Untersuchungen über die analytische Chemie von Tantal, Niob und deren Mineralvorkommen.* VI. *Die Fällung der Säuren dieser Erden mit Natriumverbindungen.* (V. vgl. POWELL u. SCHOELLER, Analyst 50. 485; Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 151. 221; C. 1926. I. 2725.) Es wird berichtet über die Art der Darst. von Na-Tantalat u. Na-Niobat, deren Löslichkeit u. Zus. u. über die Gewinnung der Oxyde aus der Salzlsg. in wägbarer Form. Danach fällt 4:3-Na-Tantalat aus, wenn *Tantaloxyd* mit K_2CO_3 geschm. u. die gel. Schmelze mit NaCl behandelt wird. Bei gleicher Behandlung von *Nioboxyd* fällt 7:6-Na-Niobat aus. Beide Ndd. sind dichte, mikrokristallin. Pulver. In Lsg. bleiben einige mg der Erdsäuren zurück, die nach teilweiser Neutralisation, auf dem Wasserbade erwärmt, ausfallen. Na-Tantalat u. Na-Niobat werden durch verd. Säure zers. Die Anwendung dieser Rk. zur mittelbaren Maßanalyt. Best. dieser Erdsäuren in gemischten Na-Salzen schlug fehl, da der Farbumschlag des Indicators nicht genau genug zu erkennen war. (Analyst 51. 613 bis 620. 1926. London, E. C. 3.) RÜHLE.

Organische Substanzen.

Heinrich Rheinboldt, *Eine einfache Reaktion auf Sulphydrylgruppen.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 51. 1311; C. 1926. II. 373.) Die vom Vf. mitgeteilte Farbrk. auf Sulphydrylgruppen beruht auf der Bldg. der intensiv gefärbten *Nitrosylmercaptide* durch naszierende salpetrige Säure. Dabei geben primäre u. sek. aliph. Mercaptane eine einfarbig rote, tert. oder aromat. Mercaptane zweifarbig rot-grüne Lsgg., die grüne Farbe tritt zuerst auf. In stark verd. Mercaptanlsgg. erhält man bei Beobachtung im Tageslicht bei primären u. sek. Mercaptanen eine hellrote, bei tert. u. aromat. eine schwach grüne Färbung. Die Rk. gestattet also zugleich die Unterscheidung primärer u. sekundärer von tertiären oder aromat. Mercaptanen. *Thioisäuren*, $R \cdot CO \cdot SH$, reagieren entsprechend den tert. Mercaptanen, *Rhodanwasserstoff* gibt eine rote Färbung. Die Rk. kann mit $NaNO_2$ u. verd. H_2SO_4 oder in alkoh. Lsg. mit Eisessig ausgeführt werden u. ist als Vorlesungsvers. geeignet. Für *Äthylmercaptan* liegt die Empfindlichkeitsgrenze bei einer Verdünnung von 1:7500, bei *Thiophenol* 1:25 000, bei *Triphenylthiocarbinol* 1:7500. Die Rk. ist also mindestens so empfindlich wie die von LECHER u. LIEFKEN (S. 731) angegebene Rk. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 60. 184—86. Bonn, Univ.) JOSEPHY.

Isaac Starr jr. und **Clarence James Gamble**, *Eine Methode zur Bestimmung geringer Mengen von Äthyljodid in Luft, Wasser und Blut mittels seiner Reaktion mit Silbernitrat; Versuche zur Bestimmung des Blutstroms mittels Äthyljodid.* Die Best. von Äthyljodid durch Umsatz mit J_2O_5 nach HENDERSON u. HAGGARD (Amer. Journ.

Physiol. 73. 193 [1925]) ergab keine befriedigenden Resultate. Als geeignet erwies sich dagegen die Silbernitratmethode. Zur Best. von 2 mg C_2H_5J oder weniger in 250 ccm Luft wird diese in einer 250 ccm Gassammelflasche (l. c.) mit 2 ccm des $AgNO_3$ -Reagenses (2,1785 g $AgNO_3$ in 1 l konz. HNO_3 vom spez. Gew. 1,42) u. 1 ccm W. 16 Stdn. stehen gelassen, u. das bei der Rk. $C_2H_5J + AgNO_3 = AgJ + C_2H_5NO_3$ überschüssige $AgNO_3$ nach VOLHARD titriert. Der Fehler beträgt für 2,35—0,12 mg C_2H_5J im Mittel 2,3%. Wegen der Hydrolyse des C_2H_5J durch W. kann seine Best. in W. durch Zugabe einer genügenden Menge des $AgNO_3$ -Reagenses u. Stehenlassen erfolgen. Die Best. in 0,5—5 ccm Blut geschieht in einer eingehend beschriebenen Apparatur, die aus 2 (evakuierten) Gefäßen besteht, einem kleineren, aus dem das C_2H_5J aus dem Blut in ein größeres durch Erwärmen im Vakuum übergetrieben u. in dem es dann bestimmt wird. Der Verteilungskoeffizient von C_2H_5J in Luft u. W. ergab sich zu 2,7, in Luft u. n. Blut in vitro zu im Mittel 7,6; Plasma u. anäm. Blut hatten einen niedrigeren Koeffizienten. Der in der Literatur angegebene Wert 2,0 für Blut ist also falsch. Eine Zerstörung des C_2H_5J im Blut findet innerhalb 5 Min. nicht statt, nach 21 Stdn. waren bei 37° erst 25% abgebaut. Bei der Anwendung der Methode für die Blutstrombest. wurden zwar mit anderen Methoden übereinstimmende Werte erhalten; da das C_2H_5J jedoch nicht sehr schnell u. vollständig im Körper zerstört, sondern z. T. durch die Lunge ausgeschieden wird, können die bisher erhaltenen Werte nicht als endgültige bezeichnet werden. (Journ. Biol. Chem. 71. 509—35. Philadelphia, Lab. of Pharmacol. Univ. of Pennsylvania.)

LOHMANN.

Juan A. Sánchez, *Über ein neues Reagens des Äthyl-, Propyl- und Allylaldehyds und eine Piperazinreaktion.* Die Empfindlichkeit des Reagens Piperazin (0,5 g) + Nitroprussidnatrium (10 ccm 1%ig. Lsg.) ist größer als bei Verwendung von Piperidin. Direkt werden nachgewiesen (blaue Farbe) Aldehyde, indirekt A. (nach Oxydation), organ. Medikamente mit einer C_2H_5O -Gruppe, Milchsäure (nach Dehydrierung), prim. u. sec. Propylalkohol. (Semana méd. 33. 640—42. 1926; Ber. ges. Physiol. 37. 272. Ref. BRAUN.)

OPPENHEIMER.

H. D. Gibbs, *Prüfung auf Phenol. II. Reaktionen mit Salpetersäure. Das Millonische und ähnliche Reagentien. Spektrophotometrische Untersuchungen.* (I. vgl. S. 776.) Ausführliche Literaturbesprechung der Phenolrkk. mit HNO_3 , HNO_2 u. MILLONS Reagens. Das Auftreten der Rotfärbung bei Phenol beruht auf der Wrkg. von HNO_2 , da sie mit HNO_3 in Ggw. von Harnstoff nicht erscheint; sie wird durch Hg-Salze, u. zwar durch das Nitrat stärker beschleunigt als durch das Chlorid. Beim Versetzen einer verd. Phenollsg. mit derselben Menge äquivalenten $NaNO_2$ u. Zusatz eines Puffers ($pH = 1,2-10$) war nach 2 Tagen die Farbentw. am besten zwischen $pH = 4-5$; Erwärmen der Lsg. beschleunigt auch hier die Farbbldg. pK_a von p-Nitrosophenol, das als Zwischenprod. bei der Farbrk. angesehen wird, wurde nach der Methode von SALM zu 6,6, nach der spektrophotometr. Methode von HOLMES, die der ersteren vorzuziehen ist, zu 6,4 bestimmt. Die Dissoziationskonstante für die aus p-Nitrosophenol u. MILLONS Reagens gebildete Farbverb. war 6,6. Bei der Fällung des Hg aus der rotgefärbten Lsg. von p-Nitrosophenol mit MILLONS Reagens mit NaOH, färbt sich der farblos gewaschene Nd. mit verd. HNO_3 tiefrot. Das Absorptionsspektrum dieser sauren Lsg. ähnelte sehr dem für p-Nitrosophenol in alkal. Lsg., dessen Absorptionsspektrum im sichtbaren Teil zwischen $pH = 4-13$ bestimmt u. mit dem der MILLONschen Farblsg. verglichen wurde. — Mit einem besonders gereinigten p-Kresol wurde mit MILLONS Reagens bei 1:1000 eine sehr tiefrote Färbung, bei 1:100000 eine rosa Färbung erhalten, bei 1:2000 noch positive Färbung mit HNO_2 . Bei Tyrosin entwickelt sich die Rotfärbung langsamer als bei Phenol, ist aber sonst von denselben Bedingungen abhängig. Die p-Substitution scheint also im allgemeinen nicht die Rk. auf Phenole zu beeinflussen. (Journ. Biol. Chem. 71. 445—59. Washington, United States Public Health Serv.)

LOHMANN.

M. Wagenaar, *Beitrag zur mikrochemischen Unterscheidung zwischen Malein- und Fumarsäure*. Als mikrochem. Unterscheidung werden genannt: Krystallisation von Fumarsäure durch Sublimation, Krystallisation durch Fällung aus l. Salzen, Krystallisation mit l. Pb-Salzen, Krystallisation mit l. Ag-Salzen, Krystallisation mit l. Hg-Salzen, Krystallisation mit l. Cd-Salzen, Krystallisation mit Na- oder Ammonium-uranyl-salzen. — Eine direkte mikrochem. Rk. auf Maleinsäure wurde nicht gefunden. Der sicherste Weg besteht darin, Maleinsäure durch Abdampfen mit verd. HCl oder HNO_3 in Fumarsäure umzuwandeln u. hierauf eine obiger Methoden anzuwenden. Na-Fumarat gibt mit vielen Alkaloidsalzen (Chininalkaloide, Strychninsalze) schöne Ndd. Es handelt sich hierbei jedoch um das Auskrystallisieren des freien Alkaloids, das durch das schwach alkal. Fumarat krystallin. gefällt wird; diese Ndd. haben daher keine diagnost. Bedeutung. (Pharm. Weekblad **64**. 6—10. Rotterdam.) K. WOLF.

Georg sacns und **Minna Ott**, *Präparatives und Analytisches über einige Methylierungsprodukte der Thiosalicylsäure*. Die Best. der SCH_3 -Gruppe nach der Methode von POLLAK u. SPITZER (Monatshefte f. Chemie **43**. 113; C. 1922. IV. 1075) wird ausgebaut. Sowohl aus dem Hg-Salz der Methylthiosalicylsäure mit CH_3J als auch aus dem Pb-Salz der Thiosalicylsäure mit $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ läßt sich durch Umsetzung des Reaktionsprod. mit Quecksilberjodkalium die *HgJ₂-Doppelverb. des o-Carbomethoxyphenyldimethylsulfoniumjodids*, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\text{CH}_3)^1[\text{S}(\text{CH}_3)_2\text{J}]^2 \cdot \text{HgJ}_2$ (I), erhalten. Da in dieser Verb. glatt die Best. aller 3 CH_3 -Gruppen gelingt, wird vermutet, daß das HgJ_2 die Zers. durch die HJ befördert, was auch durch das Verh. der Methylthiosalicylsäure z. T. bestätigt wird. — Der ausgeschiedene Nd. wird nicht als AgJ , sondern als AgCl gewogen.

Versuche. Methylthiosalicylsäure. Erhitzen einer methylalkoh. Lsg. von Thiosalicylsäure mit wss. ätzalkal. methylschwefelsaurem K, Eingießen in W., Ansäuern mit HCl; aus W. umkrystallisierbar. *Hg-Salz*, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{S}_2\text{Hg} = [\text{C}_6\text{H}_4(\text{SCH}_3) \cdot \text{CO}_2]_2\text{Hg}$; aus der Säure durch Fällen mit Hg-Acetat, F. 158—159°. Liefert bei 7-std. Erhitzen mit CH_3J im Rohr auf 150°; *o-Carbomethoxyphenyldimethylsulfoniumquecksilberjodid*, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{J}_3\text{SHg}$ (I), aus A. unter teilweiser Zers. gelbliche Krystalle, F. 123 bis 124,5°. — *Pb-Salz der Thiosalicylsäure*, $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{SPb} = \text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{CO}_2 \\ \text{S} \end{array} \right\rangle \text{Pb}$, hellgelb, analog dem Hg-Salz. Daraus I durch Erhitzen mit $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$, Fällen mit K_2HgJ_4 , F. 122,5—124°; wird die Fällung mit Jodjodkaliumlsg. vorgenommen, so erhält man *o-Carbomethoxyphenyldimethylsulfoniumpentajodid*, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{J}_5\text{S} = \text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\text{CH}_3)^1 \cdot [\text{S}(\text{CH}_3)_2\text{J}_5]^2$, nicht umkrystallisierbar. — Die Best. der CH_3 -Gruppe erfolgt nach POLLAK u. SPITZER (l. c.), jedoch vorteilhaft unter Zusatz von HgJ_2 zu HJ u. Überführung des Nd. in AgCl durch einen erst bei Zimmertemp., dann unter Erhitzen bis zum Sintern eingeleiteten Cl-Strom. (Monatshefte f. Chemie **47**. 415—18. 1926. Wien, Univ.) W. WOLFF.

William Robert Fearon, *Die Bedeutung der Blausäure im Harnstoff-Urease-system. Ein colorimetrischer Nachweis für Blausäure*. Methoden des HCN-Nachweises; colorimetr. durch Zufügen von 2—5 Tropfen 6%ig. alkohol. Benzidinlsg. u. einigen Tropfen *Cu-Acetat* zu der neutralen oder schwach sauren Cyanatlösung; es tritt erst Rot-, dann Braunfärbung ein. Herkunft der HCN noch ungeklärt. Reinigung des Ferments. HCN als Zwischenprod. im Harnstoff-Ureasesystem. (Journ. Biol. Chem. **70**. 785—92. 1926. Dublin, Trinity College.) GESENIUS.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

Robert Schneider, *Verfahren bei den Eisennachweisen am und im Tierkörper*. Zusammenfassung der wesentlichen Punkte älterer Mitteilungen. Einzelheiten für die Ausübung des *Berlinerblaurk.* bei zoochem. Unterss. (Berlin, Sitzungsber. d. Ges.

naturforsch. Freunde 1923. 88—94. 1925; Ber. ges. Physiol. 37. 269. 1926. Ref. BARKAN.) OPPENHEIMER.

A. Kiesel und N. Semiganowsky, *Cellulosebestimmung durch quantitative Ver-zuckerung*. Es wird ein Verf. beschrieben, um Cellulose in fast theoret. Ausbeute in *Glucose* überzuführen. (Nach den bisherigen Verff. gelang dies nur bis zu 96% der Theorie.) Die reine Cellulose (Filter Nr. 597 von SCHLEICHER u. SCHÜLL) wird in der 7—10-fachen Menge 80%ig. H_2SO_4 2 $\frac{1}{2}$ Stdn. bei Zimmertemp. stehen gelassen, die 15-fache Menge der angewandten H_2SO_4 an H_2O zugesetzt u. die farblose Lsg. 5 Stdn. im siedenden Wasserbade erhitzt. Der Gehalt an *Glucose*, bestimmt nach den Methoden von BERTRAND u. von WILLSTÄTTER u. SCHUDEL, ergab 99,6% der Theorie: $[\alpha]_D^{21,5} = +42,54^\circ$. Ein Teil der Lsg. wurde abgedampft u. kristallisierte vollständig. Schwefelsäuren von 70 u. 95% gaben geringere Ausbeuten an *Glucose*. Zugesetztes Eiweiß (Gelatine, Casein) ändert die Ausbeute nicht. Vff. unterwerfen verschiedene Zucker der gleichen Behandlung wie die Cellulose u. gewinnen sie in folgenden Mengen wieder: *Glucose* 99,7%, *Mannose* 97,7%, *Galaktose* 99,9%, *Fru-ctose* 26,0%, *Invertzucker* 66,06%, *Xylose* 72,2% u. *Arabinose* 84,5%. Es werden folgende Cellulosebestimmungsmethoden in Pflanzenstoffen vorgeschlagen: Das Material wird durch 3—5-std. Erwärmen mit 2%ig. HCl von leicht hydrolysierbaren Kohlehydraten befreit, der Rückstand, wie angegeben, ver-zuckert u. die *Glucose*menge bestimmt. — Bei Abwesenheit von Pentosen u. Ketosen kann das Material direkt ver-zuckert werden u. die durch Hydrolyse mit 2%ig. HCl erhaltenen Zucker in Abzug gebracht werden. Tabelle über Cellulosebestst. an verschiedenem Material im Original. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 60. 333—38. Moskau.) MICHEEL.

Hans Kleinmann, *Mikrocolorimetrische Stickstoffbestimmung. Gesamt- und Rest-N-Bestimmung in Blutropfen*. Das Bestimmungsbereich liegt zwischen 10 u. 80 μg N in 5 ccm Volumen Fl., doch kann man bis 5 μg N hinuntergehen. Für die Gesamt-N-Bestimmung genügen 0,002 ccm Blut, für den Rest-N 0,1 ccm. Genauigkeit wie bei der Makrobest. Dauer 15—20 Min. Modifikationen der Apparatur, Lsgg. u. Anwendungsart werden ausführlich beschrieben. (Biochem. Ztschr. 179. 287—300. 1926. Berlin, Charité, Pathol. Inst. Chem. Abt.) GESENTUS.

A. Casolari, *Die Verwendung eines neuen Oxydationsmittels zur Peroxydase-reaktion und Blutuntersuchung*. Zur Rk. mit *Guajak* oder *Benzidin* für die Unterscheidung von roher u. gekochter Milch, zum Blutnachweis usw. ist als Oxydationsmittel der handelsübliche *Äthyläther* zu verwenden. Gelbfärbung. (Biochem. e terap. sperim. 13. 129—34. 1926; Ber. ges. Physiol. 37. 361. Reggio nell' Emilia, Inst. chimic. municip. Ref. SIMMEL.) OPPENHEIMER.

R. Douris, *Bemerkungen über die Eiweißbestimmung in der Cerebrospinalflüssigkeit*. Die photometr. Eiweißfällungsmethode mit HNO_3 ist wegen der auflösenden Wrkg. von NaCl u. einem Überschuß des Fällungsmittels nicht allgemein anwendbar. (C. r. soc. de biologie 96. 106—08. Nancy.) LOHMANN.

K. Schtschukarew, *Elektrometrische Titrierung des Magensaftes als Methode der Bestimmung seines Pufferungsgrades*. Der mittlere isoelekt. Punkt der Magensäfte von Hunden bzw. Menschen liegt etwas unterhalb $pH = 6,2$. Aus den Ergebnissen der Elektrotitration (nach MICHAELIS) nimmt Vf. individuelle Konstanz der Pufferung reiner Magensäfte an. (Biochem. Ztschr. 180. 117—26.) LOHMANN.

K. Schtschukarew, *Bestimmung kleiner Säuremengen im Magensaft mittels seiner elektrometrischen Analyse*. (Vgl. vorst. Ref.) Bei ausgesprochen hypaciden Zu-ständen empfiehlt sich die Best. der HCl-Sekretion durch Elektrotitration, indem *naCl*. restloser Magenaus-pumpung u. Trinken von 200 ccm Bouillon der Mageninhalt alle 10—15 Min. während 1—1 $\frac{1}{2}$ Stdn. ausgepumpt u. auf seine Acidität untersucht wird. (Biochem. Ztschr. 180. 127—31. Leningrad.) LOHMANN.

F. D. White, *Eine Bemerkung über die Natur des Pikrats, das nach der Methode von Findlay und Sharpe aus normalem Urin erhalten wird.* In vier n. Harnen wurde nach der Methode von FINDLAY u. SHARPE zur Best. von Guanidinbasen im Harn (vgl. SHARPE, Biochemical Journ. 19. 168; C. 1925. II. 1079) ein Pikrat erhalten, das sich als das des Kreatinin-K erwies; aus h. W. oder A. goldgelbe lange Nadeln mit positiver JAFFÉscher Kreatininrk.; F. 244° unter Gasentw., weitere Gasentw. bei ungefähr 260°. Pikrate von Guanidinbasen wurden aus n. Harn nicht erhalten. Die von MAJOR (Bull. Johns Hopkins Hosp. 36. 357; C. 1926. I. 428) als Dimethylguanidinpikrat angesprochene Substanz war sehr wahrscheinlich unreines Kreatinin-K-Pikrat. GREENWALDS Kritik an dieser Methode (S. 635) besteht danach zu Recht. (Journ. Biol. Chem. 71. 419—27. Winnipeg [Canada], Univ. of Manitoba.) LOHMANN.

Anna Goldfederová, *Quantitative Acetonbestimmung.* Die Methode zur Acetonbest. in physiolog. Fl. von MESSING-HUPPERT ist genauer als die von VAN SLYKE, wenn man sich genau an die Vorschriften hält u. eine vom Vf. angegebene Apparatur benutzt, die der von PREGL zur Mikro-N-Best. entspricht. (Biol. listy 12. 136—44. 1926; Ber. ges. Physiol. 37. 367. Ref. HYKES.) OPPENHEIMER.

C. M. Larson, East Orange, und **C. L. Knopf**, Chicago, V. St. A., *Viscosimeter.* Von 2 parallel miteinander verbundenen, beweglich angeordneten Röhren enthält die eine das auf seine Viscosität zu prüfende, die andere ein Vergleichsöl. (E. P. 262 652 vom 17/5. 1926, ausg. 6/1. 1927.) KÜHLING.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

G. Maaß, *Eine Kolbenpumpe als Säurepumpe.* An Hand zweier Abbildungen wird die Ferrissäurepumpe nach Bauart u. Handhabung besprochen. Hergestellt von A. BORSIG, Tegel, u. gemeinsam mit der Firma ZAHN u. Co., Berlin, in Deutschland vertrieben. (Chem. Apparatur 13. Korrosion u. Metallschutz 1. 33—34. 1926.) RÜHLE.

Francis Whitewell Brackett, Colchester, England, *Vorrichtung zur Beseitigung von Fremdkörpern aus Flüssigkeiten mit Hilfe eines Siebes, welches aus einem schraubenförmig über zwei einander gegenüberliegende Nutentrommeln gewickelten, endlosen Seil, Draht o. dgl. besteht.* 1. dad. gek., daß eine oder beide Trommeln aus einzelnen am Umfang mit Nuten versehenen Trommelteilen zusammengesetzt sind, von welchen die auf der freilaufenden Welle sitzenden lose drehbar sind. — 2. dad. gek., daß ein Teil des Seiles, Drahtes o. dgl. außerhalb der Trommeln über Rollen geführt u. zur Spannung mit einem an einer Rolle befestigten Gewicht versehen ist. (D. R. P. 440 170 Kl. 12d vom 29/4. 1925, ausg. 29/1. 1927.) KAUSCH.

Texas Gulf Sulphur Co., Bay City, Texas, übert. von: **William Hoffman Kobbé**, New York, *Gefäß aus Schwefel für korrodierende Fl.*, bestehend aus Wänden, die zum größten Teil aus geschmolzenem S bestehen, mit dem ein poröses Material imprägniert wird, u. eine fortlaufende Splintverbindung aufweisen. (A. P. 1 614 737 vom 1/4. 1925, ausg. 18/1. 1927.) KAUSCH.

Union Sulphur Co., New Jersey, übert. von: **Carl Marx**, Wyoming, Milburn Townshiph, N. J., *Zerkleinern schmelzbarer fester Stoffe.* Man zerstäubt geschmolzenen S durch Verbrennungsgase in eine ein inertes Gas enthaltende Kammer. (A. P. 1 614 566 vom 12/1. 1924, ausg. 18/1. 1927.) KAUSCH.

Blaisdell Filtration Co., Delaware, übert. von: **Hiram W. Blaisdell**, Los Angeles, *Filtrationsverfahren.* Man läßt Rohwasser durch eine Filterschicht hindurchströmen, kehrt die Stromrichtung um (von unten nach aufwärts), richtet es aber so

ein, daß das W. nicht das Sediment von dem Filterbett entfernt. (A. P. 1 614 947 vom 12/12. 1921, ausg. 18/1. 1927.) KAUSCH.

D. M. S. Ultra-Filtre, Paris, übert. von **J. Duclaux**, Paris, *Filtermittel und Diffusionsapparat*. Man läßt Fl., die gereinigt werden sollen, durch poröse Membranen aus Nitrocellulose, Acetatcellulose, aus Xanthat regenerierter Cellulose, Gelatine oder Gelose hindurchfließen. (E. P. 262 131 vom 26/11. 1926, Auszug veröff. 26/1. 1927. Prior. 25/11. 1925.) KAUSCH.

James F. Monaghan, Waltham, Mass., *Verdichten löslicher Gase* (wie SO_2). Man läßt das Gas durch eine aufsteigende Flüssigkeitssäule in gleicher Richtung wie diese hindurchgehen u. zwar unter einem Druck, der hinreicht, die Flüssigkeitsmasse fortschreitend durch die Expansion des Gases zu verringern u. die Oberfläche der Fl. in einen Regen zu zerstäuben, der das ungelöst gebliebene Gas absorbiert. (A. P. 1 614 313 vom 17/3. 1922, ausg. 11/1. 1927.) KAUSCH.

George T. Walker, Milwaukee, Wisconsin, *Apparat zum Krystallisieren von Flüssigkeiten*, bestehend aus einer verlängerten Kammer mit einem Einlaß an einem Ende der Kammer, einem Auslaß für die Fl. an der gegenüberliegenden Seite, wodurch ein Flüssigkeitsspiegel aufrecht erhalten wird, einen Wasserkühlmantel u. einer Bewegungsvorr. für die Fl. in der Kammer. (A. P. 1 615 151 vom 28/11. 1921, ausg. 18/1. 1927.) KAUSCH.

Cello Products Inc., New York, übert. von: **Adolph Zimmerli**, New Brunswick, N. J., *Apparat zum Wiedergewinnen flüchtiger Lösungsmittel* in der Kunstleder-, Glasersatz-, Kautschukgewebefabrikation usw. Der App. besteht aus einem Gehäuse, das durch eine Trennwand in eine innere u. eine äußere Kammer geteilt ist, Vorr. zum Erhitzen der inneren Kammer mittels strahlender Wärme, zum Kühlen der äußeren Kammer, zum Verbinden der Kammern miteinander u. zum Hindurchführen der überzogenen Gegenstände durch die innere Kammer. Das Lösungsm. des Überzugs wird verflüchtigt u. in der äußeren Kammer kondensiert. (A. P. 1 613 073 vom 17/12. 1923, ausg. 4/1. 1927.) KAUSCH.

Hermann Bollmann, Hamburg, *Destillierkolonne mit Einrichtung zur Verhinderung des Siedeverzuges*, dad. gek., daß innerhalb der Destillierkolonne jeweils Stufen, in denen Heizrohre angebracht sind, mit mit einer beliebigen Verzögerungsfüllung gefüllten Stufen abwechseln. (D. R. P. 439 794 Kl. 12a vom 13/6. 1924, ausg. 19/1. 1927.) KAUSCH.

Doherty Research Co., New York, übert. von: **David G. Brandt**, Westfield, N. J., *Kondensation von Dämpfen*. Der hierzu verwendete App. besteht aus einem Gehäuse mit einer Reihe von Rohren für die zu kondensierenden Dämpfe u. Vorr. zum Verändern der kondensierenden Fläche dieser Rohre. (A. P. 1 613 016 vom 31/1. 1922, ausg. 4/1. 1927.) KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Katalysatoren*. Man läßt auf poröse Stoffe (aktive Kohle, aktive Kieselsäure, Bimsstein) die Dämpfe von katalyt. wirkenden Stoffen im Gemisch mit Reaktionsgasen einwirken. (E. P. 262 475 vom 6/12. 1926, Auszug veröff. 2/2. 1927. Prior. 7/12. 1925.) KAUSCH.

Emlenton Refining Co., Emlenton, Pennsylvan., übert. von: **Leon A. Tarbox**, Oil City, Pennsylvan., *Regenerieren von Fullererde*. Man läßt die Erde durch ein von außen beheiztes Rohr hindurchgehen, rührt sie dabei (mit Hilfe einer Schnecke) ständig um u. führt Luft an verschiedenen Stellen in das Rohr ein. (A. P. 1 613 299 vom 10/4. 1925, ausg. 4/1. 1927.) KAUSCH.

II. Gewerbehygiene; Rettungswesen.

Karl Krekeler, *Sicherungen gegen Zerknall durch Heizgase*. An Hand von Abbildungen einer mustergültigen Gaseranlage bespricht Vf. alle Einzelheiten der erforderlichen Entlüftungs- u. Reinigungsanlagen, sowie der Sicherheitsanlagen gegen

Zerknall u. gibt ein Bild der Zuverlässigkeit u. Zweckmäßigkeit der einzelnen Zerknallsicherungen. (Chem. Apparatur 13. 284—86. 1926. Kohlscheid.) RÜHLE.

Willi Schacht, *Unfallverhütung. Sicherheitsmaßnahmen bei Betrieben mit flüssigem Chlor bezw. Chlorgas.* Richtlinien, die vom Genossenschaftsvorstand ausgearbeitet sind, werden mitgeteilt. (Wchbl. f. Papierfabr. 58. 37—38. Weimar.) SÜVERN.

Abel Caille, *Durch Salpetersäure verursachte Brände.* Verss. des Vf. ergaben, daß HNO_3 aller Konz. von 36° Bé an Entzündung von Stroh hervorruft kann. (Moniteur Produits Chimiques 10. Nr. 94. 6—9. Rouen.) JUNG.

Hermann Heinicke, Seehof b. Teltow, *Vorrichtung zum Anzeigen und Messen der Explosionsfähigkeit von Staub- und Luftgemischen.* Die Eigenschaft der Entflammung von Staub-Luftgemischen an erwärmten metall. Leitern wird benutzt, um eine Meßapparatur zu schaffen, welche automat. anzeigt, ob das Staub-Luftgemisch explosiv oder brennbar ist. Zu diesem Zweck kommen zwei oder mehrere elektr. Leiter von großer Oberfläche, am besten aus katalyt. Material, in einer Brückenschaltung zur Anwendung, bei welcher beispielsweise zwei in einer Brückenordnung gegenüberliegende Leiter in einer mit atmosphär. staubfreier Luft gefüllten Kammer untergebracht sind, während die beiden anderen Brückenweige dem zu untersuchenden Luftgemisch ausgesetzt werden. Bei Beheizung der Brückenweige durch einen elektr. Strom verschwelt der auf erstere fallende Staub u. das sich dadurch entwickelnde Gas wird von den Zweigen absorbiert. Hierdurch tritt eine Änderung des Brückengleichgewichts ein, aus der auf die Menge des in der Luft enthaltenen Staubes ein Schluß gezogen werden kann. (D. R. P. 439 735 Kl. 5d vom 13/1. 1926, ausg. 18/1. 1927.) OELKER.

Georges Gilbert Chaudron, Frankreich, *Alarmvorrichtung.* Eine in einem Behälter, den sie nur teilweise ausfüllt, angeordnete Batterie ist mit einer Alarmklingel verbunden. Im Ruhezustande ist die Stromzufuhr zur Klingel durch einen Faden aus leicht schm. Stoff unterbrochen, der einen Kontakt hält. Der Faden steckt in einer aus $PtCl_4$, $PdCl_2$ u. Platinmohr bestehenden Pastille. Dringt durch den gelochten Boden des die Batterie enthaltenden Behälters CO in ihn ein, so erhitzt sich die Pastille, der Faden schm. u. die Klingel ertönt. (F. P. 609 995 vom 26/1. 1926, ausg. 27/8. 1926.) KÜHLING.

Kornél Szilvay, Ungarn, *Feuerlöschverfahren.* Ein feuerlöschendes Pulver wird mittels unter Druck stehender, abgekühlter Auspuffgase eines Explosionsmotors durch eine Düse der Feuerstelle zugeführt. (F. P. 608 772 vom 29/12. 1925, ausg. 2/8. 1926.) KÜHLING.

III. Elektrotechnik.

Ernst Schlumberger, *Über den heutigen Stand der Graphitanodenfrage bei der Chloralkalielektrolyse.* (Metallbörse 16. 2411—12. 2522—23. 1926. Berlin-Lichterfelde.) BEHRLE.

Léon Bouvier, *Die elektrischen Isolierpreßmaterialien.* (Vgl. URBANUS, Kunststoffe 15. 189. 209. 1925; C. 1926. I. 2129.) (Rev. gén. des Matières plastiques 2. 773—79. 1926.) BRAUNS.

Siemens & Halske Akt.-Ges., Berlin-Siemensstadt (Erfinder: **Hans Gerdien**, Berlin-Grunewald), *Vorrichtung zur Elektrolyse mit hoher Stromdichte.* (D. R. P. 439 885 Kl. 12h vom 16/11. 1922, ausg. 20/1. 1927. — C. 1924. I. 1574.) KAUSCH.

Verein für chemische und metallurgische Produktion, Aussig a. Elbe, Tschechoslowakische Republik, *Elektrolytische Zersetzung von Wasser*, dad. gek., daß eine aus Vorr. für die Chlor-Alkali-Elektrolyse nach dem Hg-Verf. kontinuierlich abfließende Ätzalkalilauge mittelbar oder unmittelbar geeigneten Vorr. für die elektrolyt. Wasserzers. als Elektrolyt zugeführt wird, wobei das Niveau des Elektrolyten durch

geeignete Maßnahmen konstant gehalten wird. (D. R. P. 440 335 Kl. 12i vom 31/1. 1926, ausg. 31/1. 1927.) KAUSCH.

Oxford Paper Co., übert. von: **Einar Sorensen**, Rumford, Maine, *Elektrolytische Zelle* zur Erzeugung von Cl_2 u. NaOH aus NaCl -Lsg. Die Zelle hat eine Zersetzungskammer u. eine Oxydationskammer mit verschiedenen Flüssigkeitshöhen, so daß ein beständiger Strom von einer zur anderen Kammer stattfindet. (A. P. 1 613 966 vom 8/8. 1925, ausg. 11/1. 1927.) KAUSCH.

Texas Gulf Sulphur Co., Bay City, Texas, übert. von: **William Hoffman Kobbé**, New York, *Gegen Chemikalien beständige Masse* für elektrolyt. Gefäße, Tischplatten usw. bestehend aus fein verteiltem Koks u. 40—65% S. (A. P. 1 612 869 vom 14/8. 1923, ausg. 4/1. 1927.) KAUSCH.

Siemens-Schuckert Werke G. m. b. H., Deutschland, *Elektrische Isolatoren*. Als Rohstoffe für die Herst. der Isolatoren werden verwendet: Steatit, Bornitrid, reines Al_2O_3 oder MgO . Die aus diesen Stoffen hergestellten Isolatoren sind auch bei hohen Temp. wirksam. (F. P. 610 138 vom 27/1. 1926, ausg. 30/8. 1926. D. Prior. 25/9. 1925.) KÜHLING.

Bamag-Meguín Akt.-Ges., Berlin, *Elektroden für Elektrolyseure nach Art der Filterpresse* mit Erhebungen u. Vertiefungen in Form zackenartiger Durchbrechungen der Elektrodenfläche, dad. gek., daß die Zacken reihenmäßig versetzt zueinander angeordnet u. abwechselnd nach oben u. unten gerichtet sind. (D. R. P. 440 336 Kl. 12i vom 11/12. 1924, ausg. 31/1. 1927.) KAUSCH.

Det Norske Aktieselskab for Elektrokemisk Industri of Norway, Oslo, übert. von: **Jens Westly**, Christiansand, Norwegen, *Selbstbackende Elektrode* mit metall. Mänteln u. Elektrodenträgern zum Kontrollieren der Stellung der Elektrode u. besonderen elektr. Kontaktvorr., die von den Trägern abhängig sind u. Strom der Elektrode zuführen mit einem Verlustminimum an Spannung an ihrem Kontakt. (A. P. 1 613 212 vom 5/1. 1925, ausg. 4/1. 1927. — N. Prior. 17/1. 1924.) KAUSCH.

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Holland, *Verhinderung des Schwärzens von Glühlampen* durch Mitverwendung eines Salzes der Fluorborssäure. (E. P. 262 289 vom 20/1. 1926, ausg. 30/12. 1926.) KÜHLING.

V. Anorganische Industrie.

W. Kolb, *Deacon-Chlor*. Betriebsgang bei der Herst. von Chlor nach DEACON. (Metallbörse 16. 2525. 2577—78. 2634—36. 2689—90. 1926 Mannheim.) BEHRLE.

Bruno Waeser, *Die Claudesche Ammoniaksynthese*. Kurze Übersicht mit Literaturangabe. (Metallbörse 16. 2857—58. 1926.) BEHRLE.

L. Heber Cole, *Natriumsulfat*. Es wird eine Aufstellung der Verwendungsgebiete des Na_2SO_4 gegeben (*Glas- u. Zellstofffabrikation, Nickelraffination, Färberei* etc.) mit den für die einzelnen Verwendungsgebiete an das Sulfat zu stellenden Reinheitsanforderungen. (Chem. Trade Journ. 80. 81—82.) RÖLL.

Isaac Ephraim Weber, Horace Edward Alcock und **B. Laporte Ltd.**, Luton, Engl., *Behandlung von Bariumperoxyd zur Gewinnung von Wasserstoffperoxyd und Blankfix*. (D. R. P. 435 900 Kl. 12i vom 6/8. 1925, ausg. 21/10. 1926. E. Prior. 2/3. 1925. — C. 1926. II. 1089.) KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Franz Bencker**, Köln-Mülheim), *Verfahren zur Herstellung von Hydrosulfiten durch Behandeln von Bisulfidlösungen mit Amalgam*, dad. gek., daß man Bisulfitlsgg. mit Amalgamen unter gleichzeitiger Zuführung einer dem Amalgam äquivalenten Menge freier Säure behandelt. (D. R. P. 440 043 Kl. 12i vom 4/3. 1921, ausg. 29/1. 1927.) KAUSCH.

Metallbank und Metallurgische Ges. Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Schwefelsäure*. Man verwendet in der Bleikammeranlage einen gewöhnlichen Gloverthurm mit

einem Mischapp. Im Gloverturm wird dann konz. u. im Mischapp. denitriert. (E. P. 262 397 vom 22/10. 1926, Auszug veröff. 26/1. 1927. Prior. 7/12. 1925.) KAUSCH.

Dow Chemical Co., Midland, Mich., übert. von: **Herbert H. Dow** und **Edwin O. Barstow**, Midland, *Brom.* Man extrahiert aus einer Br-Verb. enthaltenden Lauge das Br, indem man das letztere in Freiheit setzt u. es von der Lauge bei erhöhter Temp. durch einen Luftstrom trennt u. überträgt die Wärme der Ablauge auf frische Lauge. (A. P. 1 614 663 vom 20/9. 1924, ausg. 18/9. 1927.) KAUSCH.

Giuseppe Guadagni, Turin, Italien, *Vorrichtung zur selbsttätigen Erzeugung von Salpetersäure, Salzsäure und Natriumbisulfat.* (D. R. P. 439 998 Kl. 12i vom 13/12. 1924, ausg. 29/1. 1927. — C. 1924. I. 1250.) KAUSCH.

Atmospheric Nitrogen Corp., Solvay, N. Y., übert. von: **Walter H. Kniskern**, Syracuse, N. Y., *Behandeln von kohlenoxydhaltigen Gasen* zwecks Erzeugung von N₂-H₂-Gemischen für die NH₃-Synthese. Man bringt das Gas, das die 2 Elemente u. CO enthält, mit Wasserdampf in Ggw. eines Katalysators in Berührung u. die Abgase dieses Vorgangs in Wärmeaustausch mit dem zuströmenden Gase, während W. in Berührung mit letzteren in dem Wärmeaustauscher zirkuliert. (A. P. 1 614 072 vom 21/9. 1923, ausg. 11/1. 1927.) KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Phosphorsäure.* Man behandelt P mit überschüssigem Wasserdampf u. leitet die Dämpfe in einen wassergekühlten Kondensator, der auf 100° oder darüber gehalten wird u. als Dampferzeuger wirkt. Die hier nicht verdichteten Gase gelangen in einen zweiten wassergekühlten Kondensator, der auf einer Temp. unter 100° gehalten wird. (E. P. 262 447 vom 2/12. 1926; Auszug veröff. 26/1. 1927. Prior. 3/12. 1925.) KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Phosphorsäure.* Man führt fl. P in überhitzten Wasserdampf. (E. P. 262 454 vom 3/12. 1926, Auszug veröff. 26/1. 1927. Prior. 3/12. 1925.) KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Wasserstoff und Phosphorsäure.* Der durch Einw. von Wasserdampf auf P erhaltene H₂ wird von dem P₂O₅ oder der H₃PO₄ befreit u. dann zwecks Befreiung vom P-Dampf u. PH₃ über akt. poröse Stoffe (akt. Kohle, Kieselsäure-Gel) geleitet. (E. P. 262 455 vom 3/12. 1926, Auszug veröff. 26/1. 1927. Prior. 4/12. 1925.) KAUSCH.

Société pour l'Exploitation des Procédés Édouard Urbain, Frankreich, *Phosphor und Phosphorsäure.* Man reduziert CaH₄(PO₄)₂ oder H₃PO₄ in der Hitze mit Kohle oder C-Verbb., die bei der Calcinierung organ. Stoffe entstehen. Es bildet sich als Nebenprod. akt. Kohle. (F. P. 615 049 vom 4/9. 1925, ausg. 28/12. 1926.) KAUSCH.

William C. Piver, Hillside, N. J., und **Willis H. Simpson**, East Orange, N. J., *Arsensäure.* As₂O₃ enthaltende Erze werden in Ggw. von Luft erhitzt u. dadurch die entstandenen As₂O₃-Dämpfe zu As₂O₅ oxyd. (A. P. 1 615 193 vom 21/2. 1923, ausg. 18/1. 1927.) KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Kieselsäure-Gel.* Aus saurer Lsg. gefällte SiO₂ wird mit einer alkal. Lsg. (Na₂CO₃, NaOH, Na₂SiO₃, NH₃, organ. Basen) behandelt, gewaschen, zum Teil entwässert durch Druck oder vor oder nach der Behandlung mit der alkal. Lsg. nach der teilweisen Trocknung getrocknet. (E. P. 262 306 vom 19/2. 1926, ausg. 30/12. 1926.) KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Sigmar Münch**, Wolfen, Kr. Bitterfeld), *Herstellung einer hochaktiven Kohle.* Abänderung des Verf. gemäß D. R. P. 438670 unter gleichzeitiger Gewinnung von Na₂S, dad. gek., daß man hier Holz oder andere cellulosehaltige Stoffe mit Gemischen von Na₂SO₄ u. (NH₄)₂SO₄ imprägniert, bei Temp. oberhalb 500° glüht u. die erhaltene M. auslaugt. (D. R. P. 439 114 Kl. 12i vom 14/3. 1923, ausg. 4/1. 1927. Zus. zu D. R. P. 438670; C. 1927. I. 1054.) KAUSCH.

Verein für Chemische Industrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. übert. von: **E. Kähler**, Frankfurt a. M., *Aktive Kohle*. Man läßt O₂ durch die Wände des Kohle enthaltenden Glühbehälters hindurchdiffundieren. (E. P. 260 567 vom 11/10. 1926, Auszug veröff. 22/12. 1926. Prior. 27/10. 1925. **Zus. zu E. P. 259616; C. 1927. I. 1054.**) KAUSCH.

K. Bube, Halle a. S., *Aktive Kohle*. Man erhitzt Öle, die nicht wirtschaftlich gerackert werden können, gegebenenfalls im Gemisch mit C-haltigen Stoffen in druckbeständigen Behältern auf 350—550°. (E. P. 262 278 vom 22/12. 1925, ausg. 30/12. 1926.) KAUSCH.

Oscar L. Barnebey, Columbus, und **Merrit B. Cheney** (†), Briggsdale, Ohio, *Adsorptionskohle*. Man erhitzt kohlenstoffhaltiges Material im Wasserdampf u. erzeugt dabei Gase, die mehr CO₂ als CO enthalten. (A. P. 1 614 707 vom 14/2. 1925, ausg. 18/1. 1927.) KAUSCH.

Hansa-Phosphat- und Mineral-Mühlen G. m. b. H., Hamburg, *Herstellung reinweißen Schwerspats*. (D. R. P. 440 082 Kl. 22f vom 18/7. 1924, ausg. 29/1. 1927. — C. 1926. I. 2733 [F. P. 600847].) KÜHLING.

Aluminium Co. of America, Pittsburgh, übert. von: **B. T. Horsfield**, Badin, North Carolina, *Aluminiumoxyd*. Die Metalloxydverunreinigungen aus den hohlen Körnern von Al₂O₃ werden ausgelaugt, nach eventuellem Zerkleinern, mit einem sauren Mittel, u. dann gewaschen, wobei das Auslaugen u. Auswaschen im Gegenstrom geschieht. (E. P. 262 405 vom 3/11. 1926, Auszug veröff. 26/1. 1927. Prior. 4/12. 1925. **Zus. zu E. P. 248360; C. 1926. I. 3570.**) KAUSCH.

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken (Erfinder: **Eduard van Arkel** und **Jan Hendrick de Boer**), Eindhoven, Holland, *Trennung von Hafnium- und Zirkoniumverbindungen*. (D. R. P. 439 941 Kl. 12m vom 9/11. 1924, ausg. 20/1. 1927. Holl. Prior. 12/12. 1923. — C. 1925. I. 1898 [E. P. 226180].) KAUSCH.

Co. Française pour l'Exploitation des Procédés Thomson-Houston, Frankreich, *Reinigen seltener Metalle, besonders Gallium*. Um Gallium oder Indium in Thermometern oder zu thermoelektr. Zwecken verwenden zu können, müssen sie sorgfältig gereinigt werden; Oxyd u. gel. Gase enthaltendes Metall haftet am Glas. Zwecks Reinigung wird das Metall mit w. verd. HCl behandelt, wobei sich an der Oberfläche das Halogenid des Metalles bildet u. die M. im Vakuum erhitzt, bis das Halogenid verflüchtigt u. das gel. Gas ausgetrieben ist. Das gereinigte Metall wird zweckmäßig unmittelbar nach der Reinigung in angeschmolzene Thermometergefäße aus Quarz oder Hartglas gefüllt, in diesen bis auf die Höchsttemperatur, bei welcher das Thermometer benutzt werden soll, erhitzt u. abgeschmolzen (hierzu vgl. auch das Teilref. nach A. P. 1 576 083; C. 1926. I. 3174). (F. P. 610 192 vom 28/1. 1926, ausg. 31/8. 1926. A. Priorr. 28/1. 12/8. u. 19/1. 1925.) KÜHLING.

VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

F. W. Preston, *Die Bearbeitung von kaltem Glas und einige Bemerkungen über Maschinen für diesen Zweck*. Vf. gibt eine krit. Übersicht über die ihm bekanntgewordene Literatur über maschinelles Schleifen u. Polieren von Glas. Er macht auf die Schwierigkeiten aufmerksam, die der Mechanisierung der bisher von Hand ausgeübten Polier- u. Schleifmethoden daraus entspringen, daß die physikal. Vorgänge, die sich dabei abspielen, noch sehr wenig geklärt sind. (Proc. Optical Convention 1926. 47—49.) RÖLL.

W. H. S. Chance und **W. M. Hampton**, *Einige neuere Entwicklungen in der Kunst der Herstellung optischen Glases*. Vf. gibt eine Zusammenstellung der von der Firma CHANCE BROTHERS in letzter Zeit herausgebrachten Glassorten. Es sind dies einige Spezialgläser mit bestimmter Absorption bzw. Durchlässigkeit in gewissen

Spektralbezirken, sowie Farbgläser zur Verwendung als Eisenbahnsignale u. als Lichtfilter. (Proc. Optical Convention 1926. 24—40.) RÖLL.

F. W. Preston, *Das Polieren von Oberflächen*. Vf. nimmt Stellung zu der Arbeit von MACAULAY (Nature 118. 339; C. 1926. II. 2142). Die beim Polieren von Glas entfernte Glasmenge entspricht in der Größenordnung etwa einer Schicht von 10 Lichtwellenlängen Dicke. Die beim Polieren aufgewandte Energie ist das Mehrhundertfache der Menge, die nötig ist, um diese Glasmenge zu schmelzen. Der n. Arbeitsdruck beträgt etwa $\frac{1}{2}$ Pfund per Quadratzoll; doch läßt sich Glas noch mit den geringsten technisch erreichbaren Drucken polieren, wenn auch in entsprechend längerer Zeit. Der von MACAULAY mit 0,3 angegebene Reibungskoeffizient zwischen Filz u. Glas ist unrichtig; er beträgt 0,85—1,1. Beim Polieren mit Pech schwankt er erheblich u. hängt von der Menge der zum Aufschwemmen des Poliermittels verwendeten Fl. ab. Bei mittleren Betriebsdaten schätzt Vf. die zum Polieren aufgewendete Energie auf $\frac{1}{2}$ KW-Stde./qm u. den Nutzeffekt (unter der Annahme, daß die Oberflächenschicht geschmolzen wird) auf $\frac{1}{2}$ —1%. — Vf. vermag der Annahme, daß die Oberflächenschicht beim Polieren geschmolzen wird, nicht beizutreten, sondern meint, daß dabei nur ein „Abhobeln“ der über die Oberfläche hinausragenden Moll. stattfindet. (Nature 119. 13.) RÖLL.

Lord Rayleigh, *Bemerkungen über Quarzglas*. Vf. untersucht die Frage, warum aus Sand hergestelltes Quarzglas nur durchscheinend ist, während solches aus Bergkrystall durchsichtig ist. Ersteres ist durchsetzt mit Gasblasen, die, wie an Dünnschliffen unter dem Mk. zu sehen ist, in einem durchsichtigen Medium eingebettet sind, u. die sich beim Schmelzen des Sandes im Innern der Sandkörner bilden. Die Bildung der Blasen ist also nicht auf adsorbiertes, sondern auf bei der geologischen Entstehung der Quarzkörner in diesen gelöstes Gas zurückzuführen. 1 ccm Sand, im Vakuum auf 2000° erhitzt, gab über sein zweifaches Vol. an Gas ab, das überwiegend aus W.-Dampf sowie etwas CO₂ bestand. Bergkrystallpulver entwickelt beim Erhitzen kein Gas u. gibt daher ein durchsichtiges Glas. — Bei Untersuchung von völlig durchsichtigen Quarzglasplatten nach der TÖPLERSchen Schlierenmethode zeigten diese körnige Struktur; die Körner, von etwa 0,1 mm Größe u. darunter, sind durchsichtig u. nicht auf unvollkommen geschmolzene Quarzkörner zurückzuführen, da bei Untersuchung im polarisierten Licht das für diese charakterist. Spannungskreuz ausbleibt. — Die Ultraviolett durchlässigkeit von Quarzglas ist wesentlich geringer als die von Bergkrystall, aus dem es hergestellt ist. 2 Platten aus Bergkrystall von Madagaskar u. Brasilien, 3 cm dick, ließen beide bei $\frac{1}{2}$ -std. Exposition noch die Hg-Linie $\lambda = 1943$ durch, während 2 gleichfalls 3 cm dicke Stücke des Ausgangsmaterials schon nach 1 Min. $\lambda = 1850$ zeigten. Quarzglas aus Sand ist noch weniger durchlässig: eine Platte von 5 mm Dicke ließ unter $\lambda 2400$ nichts mehr durch. (Proc. Optical Convention 1926. 41—46.) RÖLL.

Spindel, *Frühhochfester Zement und Beton*. (Vgl. S. 1204.) Die großen Vorteile der Verwendung schnell erhärtenden Zements für die Bautätigkeit werden hervorgehoben. Verf. stellte den ersten früh-hochfesten Zement 1913 durch Brennen bis fast zur Schmelzung von besonders feingemischtem kalk- u. kieselarmem Rohmehl her. Das Feinmahlen ist wegen der Größe der Klinker (bis zur Eiggröße) u. ihrer Härte schwierig. Der sogenannte „Kühl“zement geht in der Verarmung an Kalk u. Kieselsäure noch etwas weiter u. liefert ausgezeichnete Festigkeiten. Diese Festigkeiten werden von dem Tonerdezement noch übertroffen. Er hat den Vorteil, beständig gegen See- u. Sulfatwasser zu sein. Die Temp.-Erhöhung beim Abbinden ist lästig. Die Festigkeiten dieser Zemente steigen bis zu 1000 kg/qcm nach 360 tägiger W.-Lagerung. (Beton u. Eisen 26. 9—16. Innsbruck.) SALMANG.

H. W. Gonell, *Tonerdezement*. Übersicht über Herst. Eigenschaften des „Ciment

fondu“. (Metallbörse 16. 2017—18. 2076. 1926. Berlin-Dahlem, Materialprüf.-Amt.) BEHRLE.

L. Litinsky, *Feuerfeste Baustoffe für Kammern der Kokerei- und Gaswerksöfen*. Fortsetzung von Feuerfest. I. 37 (C. 1925. II. 1380). (Feuerfest. 2. 65—67. 81—85. 101—05. 1926. Leipzig.) BEHRLE.

T. P. Blunt, *Die Untersuchung von Kalk des Handels*. Es wird die schnelle Absorption der CO₂ durch den kaust. CaO nicht genügend bei der Unters. beachtet. Vf. empfiehlt 0,4—0,5 g CaO mit W. bis zu 400 ccm zu verreiben, dann den wss. Auszug mit Rückstand in einer Flasche 1/2 Stde. zu schütteln, dann schnell zu filtrieren in eine Vorlage, die 10 ccm n. H₂SO₄ enthält u. die nicht neutralisierte Säure zurückzutitrieren. (Analyst 51. 625. 1926. Shrewsbury.) RÜHLE.

Westinghouse Lamp Co., Pennsylvanien, übert. von: **Albert Ferdinand Lindstrom**, Nutley, N. J., *Überzugsmasse* zur Erzeugung opaleszierender Effekte auf Glas bestehend aus SnO₂, einem Füllstoff (reinweißer Kaolin) u. einem Bindemittel (Na₂SiO₃-Lsg.). (A. P. 1 613 757 vom 23/9. 1921, ausg. 11/1. 1927.) KAUSCH.

Patent-Treuhand-Ges. für elektrische Glühlampen m. b. H., Berlin (Erfinder: **Franz Skaupy** und **Friedrich Späte**, Berlin-Lichterfelde, und **Heinz Nachod**, Berlin), *Getriebe, leicht schmelzbare Gläser und Emailen*, dad. gek., daß im Glasfluß unl. Verbb. des B oder Si mit anderen Metalloiden oder mit Säuren, z. B. Nitride u. Phosphate, wie Borstickstoff (BN), Siliciumstickstoff (Si₃N₄ oder SiN), Borphosphat (BO₄P), Siliciumphosphat (SiO₂P₂O₅) zugesetzt sind. — Schon sehr geringe Mengen der Zusätze, z. B. 1% Borphosphat, bewirken eine sehr intensive Trübung. (D. R. P. 440 298 Kl. 32b vom 5/12. 1924, ausg. 2/2. 1927.) KÜHLING.

Joseph William Mellor, England, *Keramisches Verfahren*. Den üblichen Rohstoffmischungen zur Herst. keram. Erzeugnisse werden Flußmittel, z. B. Alkalien, Erdalkalien, MgO, Alkali- oder Erdalkalicarbonate, MgCO₃, Silicate, Borate o. dgl., z. B. 2—3% Calciumborat oder kieselsäurereiches Wasserglas zugesetzt. Es werden in einem Arbeitsgang glasierte keram. Erzeugnisse gewonnen. (F. P. 611 735 vom 25/2. 1926, ausg. 9/10. 1926. E. Prior. 9/3. 1925.) KÜHLING.

Barthélemy Joseph Brunel, Cochinchina, *Kunstmarmor*. Im Gegensatz zum Verf. gemäß dem Hauptpatent wird keine Kohle verwendet. Aus Eisentitan, Silicatzement u. Kochsalzlg. wird ein Brei hergestellt, dieser in eine passende Form gegossen u. farbige Streifen mittels Mischungen von Farbstoff, Silicatzement u. W. erzeugt. (F. P. 30 818 vom 17/4. 1925, ausg. 2/10. 1925, ausg. 2/10. 1926. Zus. zu F. P. 597 896; C. 1926. I. 2138.) KÜHLING.

T. Rigby, Westminster, *Zementherstellung nach dem Naßverfahren*. Der nasse Schlamm wird durch konachsiale Zerstäuber in den drehbaren Zementofen gespritzt, wo der Trockenprozeß so geregelt wird, daß der Schlamm zunächst noch etwa 10% W. enthält. Dabei bildet er keine zusammenhängenden großen Massen. Es können mehrere Zerstäuber verwendet werden, welche den Schlamm an verschiedene Punkte des Drehofens spritzen; die Zerstäuber können innerhalb oder außerhalb des Ofens angeordnet u. in der Richtung ihrer Achse verschiebbar sein. (E. P. 261 814 vom 24/7. 1925, ausg. 23/12. 1926.) KÜHLING.

Soc. an. des Mines de Bitume et d'Asphalte du Centre, Frankreich, *Straßenbelag*. Auf die übliche Betongrundlage wird zuerst eine mehrere cm dicke Schicht von gepreßtem Asphalt, dann eine dünne Schicht von Bitumen u. schließlich eine mit Granit- oder Porphyrrlein vermischte Schicht von gegossenem Asphalt angeordnet. (F. P. 610 164 vom 27/1. 1926, ausg. 31/8. 1926.) KÜHLING.

Émile Duret, Frankreich, *Straßenbelag*. Asphalt, Bitumen, grobkörniges Steinklein u. Schieferöl werden w. gemischt, die Mischung in h. Zustand auf den Straßenboden aufgebracht u. gewalzt. Die mit dem Belag versehenen Straßen werden auch

bei starkem Automobilverkehr nicht glatt. (F. P. 610 505 vom 16/5. 1925, ausg. 7/9. 1926.) KÜHLING.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

E. P. Mathewson, *Bibliographie der Pyrometallurgie 1926*. Literaturzusammenstellung. (Engin. Mining Journ. 123. 209.) ENSZLIN.

—, *Das thermische Gleichgewicht vom Standpunkt Roozebooms*. Es wird die GIBBSsche ξ -Funktion u. das thermodynam. Potential erläutert, die Ableitung der Zustandsdiagramme aus den ξ -Kurven nach ROOZEBOOM unter Benutzung des bekannten Typus V (begrenzte Mischkristallreihen) angegeben u. auf die Wichtigkeit dieser Theorie für die Metallhüttenkunde hingewiesen. (Metall u. Erz 24. 1—6. Berlin.) LÜDER.

Léon Guillet, *Über die Nitrierhärtung der Stähle*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 182. 903; C. 1926. II. 290.) Es handelt sich um die Prüfung der Brinell-Härte an einem nitrierten Cr-Al-Stahl, der mit einem zementierten, gehärteten Stahl (0,1% C) verglichen wird. Die ursprüngliche Härte des nitrierten Stahles betrug 655—765, diejenige des zementierten gehärteten Stahles 617—662. In den verschiedenen Vers.-Serien wurden die Stähle bei verschiedenen Temp. untersucht, einmal bei einem Aufenthalt von 30 Min., das andere Mal von 2 Stdn. bei den betreffenden Temp. Ferner wurden die Probestücke in weiteren Vers.-Serien unter den sonst gleichen Bedingungen auf 20° zurückgebracht. Die Schlußfolgerungen sind: 1. der nitrierte, ursprünglich härtere Stahl als der zementierte gehärtete Stahl behält eine größere Härte bei, wenn die Temp. steigt; so beträgt die Härte des nitrierten Stahles bei 600° 279, die des zementierten gehärteten 107. 2. Die Härte des nitrierten Stahles bei gewöhnlicher Temp. nach Aufenthalt von 2 Stdn. bei Temp. bis 500° ändert sich nur wenig, während diejenige des zementierten, gehärteten Stahles bei den gleichen Bedingungen wesentlich sinkt; so besitzt der nitrierte Stahl nach einem Aufenthalt von 2 Stdn. bei 400° eine Härte von 668, der zementierte gehärtete Stahl eine solche von 383. 3. Schließlich ist festzustellen, daß nach einem Aufhalten in fl. Luft die Härte des nitrierten Stahles deutlich zugenommen hat, was bei dem zementierten gehärteten Stahl nicht der Fall ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 183. 933—35. 1926.) KALPERS.

Friedrich Freude, *Die Verhüttung von Zinnerzen im elektrischen Ofen und ihre Vorteile gegenüber der Arbeit im Schacht- und Flammofen*. (Metallbörse 16. 2609. 2662 bis 2663. 1926. Wien.) BEHRLE.

S. I. Lavroff, *Nikopol-Manganerz*. Vf. berichtet über die Manganerzlager von Nikopol in Rußland. (Zentralbl. d. Hütten- u. Walzw. 31. 55—56. Berlin.) LÜDER.

N. B. Dutt, *Die Aluminiumindustrie*. Angaben über die Herst. von Al aus Bauxit, die techn. Verwendung von Al u. den gegenwärtigen Stand der indischen Al-Industrie. (Indian Textile Journ. 37. No. 434. 77—78. 1926.) SÜVERN.

G. K. Elliott, *Der Scherversuch wurde im Betriebe unpraktisch gefunden*. Vf. gibt auf Grund von Vers. eine Kritik der FREMONTschen Scherfestigkeitsmaschine u. macht einige Vorschläge zur Verbesserung. (Foundry 55. 12—15. Cleveland [O.] Lü.

A. E. Nicol, *Die Leitfähigkeit von Platinlösungen*. Vf. bespricht zuerst die Entw. der Theorien zur Erklärung der Vorgänge im Elektrolyten u. kommt dann zur theoret. Erklärung der einzelnen Badtypen. (Metal Ind. [London] 29. 603—05. 1926. City and Guilds of London.) WILKE.

L. W. Haase, *Über die Vorgänge bei der Korrosion*. I. Die Fe-Korrosion im System Fe + fl. W. [fest-fl.] ist auf rein chem. (elektrolyt.) Vorgänge zurückzuführen, während die Korrosionen in den Systemen „fest-gasförmig“ bzw. „fest-fest“ in der Hauptsache elektrochem. Natur sind. (Wasser u. Gas 17. 461—64. Berlin-Dahlem, Chem. Abt. d. Landesanst. f. Wasser-, Boden- u. Lufthyg.) SPLITTGERBER.

R. L. Ginter, *Korrosionsbeschleunigung infolge galvanischer Einwirkung von H₂S auf Tankstahl*. Der durch Elementwrkg. beschleunigten Korrosion kann durch schützenden Anstrich vorgebeugt werden, ferner ist das sich abscheidende Schwefel-eisen zu entfernen. (Oil Gas Journ. 25. No. 31. 84. 1926.) FRIEDMANN.

Henry Harris, London, *Ausscheiden von Verunreinigungen aus Metallen*. (Teilref. nach E. P. 217391 vgl. C. 1924. II. 2089), 1. dad. gek., daß das die Ausscheidung bewirkende Reagens als Lsg. angewendet wird, aus der durch die Wärme des Metallschmelzflusses das Reagens in einen geeigneten physikal. Zustand übergeführt wird, wobei das Metall in fl. Zustand erhalten wird. — 2. dad. gek., daß die Lsg. in unmittelbare Berührung mit dem Metall gebracht wird. — 3. dad. gek., daß aus der Lsg. des Reagens Dampf erzeugt wird, durch dessen Druck die innige Berührung des Reagens mit dem Metall bewirkt wird. — 4. Vorr. zur Ausführung des Verf., gek. durch ein in das Metallbad eintauchendes Verdampfergefäß mit Einlaß für die Reagenslg. u. Auslaß für das entwässerte Reagens u. den Dampf. Das Verf. dient z. B. zur Ausscheidung von Cu, Zn, Sn, As, Sb, Bi usw. mittels NaOH, NaCl u. einem Oxydationsmittel, wie NaNO₂. (D. R. P. 440 045 Kl. 40a vom 12/4. 1924, ausg. 29/1. 1927. E. Priorr. vom 5/5. u. 26/9. 1923 u. 29/2. 1924.) KÜHLING.

H. S. Mackay, London, *Metallgewinnung aus Erzen*. Abgeröstete, Cu u. Zn enthaltende Erze werden mit verd. H₂SO₄ ausgelaugt, die Lsg. von Fe, Al o. dgl. in bekannter Weise befreit u. bis zur Abscheidung der Hauptmenge des Cu elektrolysiert. Die Lauge wird zur Krystallisation eingedampft, das ausgeschiedene ZnSO₄ wieder gel., vorhandenes Cu mittels CaCO₃ oder Zinkstaub gefällt, das Filtrat von neuem zur Krystallisation gebracht u. das reine ZnSO₄ zur elektrolyt. Zinkgewinnung verwendet. (E. P. 262 546 vom 24/9. 1925, ausg. 6/1. 1927.) KÜHLING.

A. Crawford, Bestwood, und **J. Crawford**, Bulwell, England, *Hochfenschlacke*. Saure Stahlschlacke wird Hochofenschlacke zugesetzt, um deren Neigung zum Zerfall entgegenzuwirken. (E. P. 261 976 vom 26/3. 1926, ausg. 23/12. 1926.) KÜHLING.

Edwin Bryant Thornhill, **Hector George Sylvester Anderson**, Hurley, und **Edward Joseph Franklin**, Salt Lake City, V. St. A., *Herstellung von Schwamm-eisen*. (D. R. P. 440 225 Kl. 18a vom 15/9. 1922, ausg. 1/2. 1927. — C. 1923. IV. 326 [A. P. 1452626 u. 1452627].) KÜHLING.

Edward V. Rawn, Hopkinsville, Kentucky, *Phosphoreisen* mit hohem P-Gehalt. Man stellt Phosphoreisen mit niedrigem P-Gehalt her u. erhitzt dieses im elektr. Ofen mit P enthaltendem Stoff u. einem Flußmittel. (A. P. 1 613 125 vom 12/4. 1926, ausg. 4/1. 1927.) KAUSCH.

H. Hanemann, Berlin-Charlottenburg, *Gußeisen*. Die Menge des im grauen Gußeisen vorhandenen feinverteilten Graphits wird dadurch erhöht, daß es auf hohe Temp. erhitzt oder längere Zeit in geschmolzenem Zustand erhalten wird. Z. B. erhitzt man das Fe 15 Min. auf 1400—1500° oder 2 Stdn. bei 1250—1300°. (E. P. 262 043 vom 18/5. 1926, Auszug veröff. 19/1. 1927. Prior. 25/11. 1925.) KÜHLING.

Masaaki Yonezu, Tokyo Fu, und **Eitaro Endo**, Tokyo, *Rostfreie Eisenlegierungen*. In geschmolzenem Fe wird Cr oder Ferrochrom, 2—10% V, zweckmäßig in Form von Ferrovanadium u. gegebenenfalls Ni oder andere geeignete Metalle gel. u. die Schmelze wird, um Oxydation des V zu verhüten, schnell in Formen gegossen. (A. P. 1 611 798 vom 23/4. 1924, ausg. 21/12. 1926.) KÜHLING.

Metallbank und Metallurgische Gesellschaft A.-G., Frankfurt a. M., *Raffinieren von Blei*. (D. R. P. 439 876 Kl. 40a vom 15/6. 1922, ausg. 20/1. 1927. E. Prior. 18/1. 1922. — C. 1923. II. 682 [E. P. 189013].) KÜHLING.

W. Dewar, London, *Kupfergewinnung aus Erzen*, CuCO₃ oder Kupfersilicat enthaltende Erze werden in nicht oxydierender Atm. unter solchen Bedingungen erhitzt,

daß keine Red. zu metall. Cu erfolgt u. dann mit ammoniakal. Lsgg. ausgelaugt. (E. P. 262 552 vom 6/10. 1925, ausg. 6/1. 1927.) KÜHLING.

Metal & Thermit Corp., Chrome, übert. von: **Carl Robert Schroeder**, Jersey City, V. St. A., *Silicothermische Reduktionen, besonders silicothermische Gewinnung von Wolframeisen*. Zur Herst. von Wolframeisen entzündet man ein gegebenenfalls erhitztes Gemisch von Wolframoxyd u. Fe_2O_3 bzw. zerkleinertem Wolframierz, Si oder hochprozentigem Ferrosilicium u. einer ziemlich großen Menge eines Erdalkali- oder Alkalihalogenids, zweckmäßig mehr als 5% vom Gewicht des Erzes an Flußspat in üblicher Weise. Die bei Zusatz geringerer Mengen Flußspat o. dgl. nur bei Ggw. von Oxydationsmitteln, wie NaNO_3 , glatt erfolgende Red. erfolgt vollständig aber langsam. Sie wird erheblich beschleunigt, wenn zunächst eine Mischung von Erz (bzw. Wolframoxyd + Fe_2O_3) u. Al gezündet u. die oben erwähnte Mischung schnell in die entstandene Schmelze eingetragen wird. Abgesehen von der Verbilligung gegenüber dem rein aluminotherm. Verf. erzielt man reinere Erzeugnisse, weil Si gewisse unerwünschte Beimengungen, wie MnO , nicht reduziert. In gleicher Weise kann die silicotherm. Red. anderer Oxyde beschleunigt werden. (A. PP. 1 609 969 u. 1 609 970 vom 31/10. 1923, ausg. 7/12. 1926.) KÜHLING.

Gramophone Co., Ltd., Hayes, England, übert. von: **C. S. Wickes** und **Victor Talking Machine Co.**, New York, *Membrane für akustische Zwecke*. Chem. reines, höchstens 0,02% Verunreinigungen enthaltendes Al wird zu sehr dünnem Blech ausgewalzt. (E. P. 262 485 vom 7/12. 1926, Auszug veröff. 2/2. 1927. Prior. 7/12. 1925.) KÜHLING.

Kemet Laboratories Co., Inc., New York, übert. von: **Hugh S. Cooper**, Cleveland, V. St. A., *Legierungen*. Die Legierungen enthalten als Hauptbestandteil Ni oder Co, neben W, Ti, Al u. Si, z. B. 6,8% W, 8,98% Ti, 7,87% Al, 4,75% Si u. 71,6% Ni. Aus ihnen gefertigte Werkzeuge zeichnen sich durch Härte u. Schneidefähigkeit aus. (A. P. 1 610 262 vom 11/2. 1925, ausg. 14/12. 1926.) KÜHLING.

Willoughby Statham Smith und **Henry Joseph Garnett**, England, *Legierungen*, bestehend aus Ni, Cu u. Fe, welche gegebenenfalls kleine Mengen anderer Elemente, wie Cr u. Mn enthalten können. Der Gehalt an Ni schwankt vorzugsweise zwischen 75,35 u. 76,75%, der an Fe zwischen 17,2 u. 16,0%. Die Legierungen besitzen hohe magnet. Permeabilität u. sollen bei der Herst. von Telegraphen- u. Telephonkabeln Verwendung finden. (F. P. 610 953 vom 30/12. 1925, ausg. 17/9. 1926. E. Prior. 20/11. 1925.) KÜHLING.

William Cureton, Chicago, Ill., V. St. A., *Formsand für Gießereizwecke*, welcher aus etwa 4 Teilen Sand u. 1 Teil Talkum zusammengesetzt ist. Dieser Formsand ist sehr hitzebeständig, schm. nicht bei der Berührung mit den geschmolzenen Metallen, bleibt unverändert u. kann daher wiederholt verwendet werden. (A. P. 1 614 659 vom 6/4. 1925, ausg. 18/1. 1927.) OELKER.

T. E. Murray, Brooklyn, V. St. A., *Rostschützende Überzüge auf Eisen, besonders für Kesselröhren*. Das zu schützende Metall wird, vorzugsweise elektrolyt., mit Cr u. Ni bedeckt u. dann in oxydierender Atm. erhitzt, um Legierung des Cr mit dem Fe u. Oxydation der Oberfläche zu bewirken. Man kann auch nacheinander Beläge von Cr, Fe, Cr u. Ni aufbringen. (E. P. 261 809 vom 24/6. 1925, ausg. 23/12. 1926.) KÜHL.

Pierre Félix Jooss und **Henri Élie Ficherouille**, Frankreich, *Leuchtende Emailen*. Metallflächen werden nacheinander überzogen mit einer entoxydierenden Schicht, u. einer Mischung eines nicht gemahlenen phosphoreszierenden Sulfides, besonders ZnS u. einem z. B. aus Borax, Quarz, Na_2CO_3 , ZnO u. B_2O_3 bzw. Feldspat, Borax, Quarz, ZnO , Na_2CO_3 u. Salpeter bestehendem Emailsatz. Nach dem Auftragen jeder Schicht wird rasch geschmolzen. Das phosphoreszierende Sulfid kann radioakt. Stoffe enthalten; man kann auch eine nicht radioakt. Bestandteile enthaltende Schicht zwischen die entoxydierende u. eine radioakt. Bestandteile enthaltende Sulfidemailschiicht

schalten. Glas u. keram. Gegenstände können in analoger Weise emailliert werden. (F. P. 610 454 vom 9/5. 1925, ausg. 6/9. 1926.) KÜHLING.

Charles Totot-Gibaru, Frankreich, *Emaillieren von Eisenblech*. Das gereinigte Blech wird auf mehr als 420° bringende Temp. erhitzt u. nacheinander ein Emailsatz, welcher F, B, ZnO u. Sb₂O₃ neben SiO₂, Al₂O₃, CaO u. Alkali, aber kein Pb enthält, u. ein zweiter, ebenfalls bleifreier Emailsatz in Pulverform aufgebracht, welcher kein Sb₂O₃, aber gegebenenfalls SnO₂, sowie Farbstoffe, wie Fe₂O₃, Co₂O₃, MnO o. dgl. enthält. Bei zu sanitären Zwecken bestimmten Gegenständen kann man nur die antimonhaltige Schicht aufbringen oder sie mit einer zweiten gleichartigen Schicht überziehen. (F. P. 610 645 vom 5/2. 1926, ausg. 9/9. 1926.) KÜHLING.

Soc. Cooperative Emo, Belgien, *Emaillieren von Gegenständen aus Faserzement*. Die gut getrockneten u. entfetteten Gegenstände, besonders Platten, aus Faserzement werden mit einem dicken Brei bedeckt, der aus einem pulverförmigen, aus Sn, Kryolith u. gegebenenfalls einem Farbstoff bestehenden Emailsatz, der nötigen Menge W. u. einem Schmelzmittel zusammengesetzt ist, welches man durch Zusammenschmelzen von SiO₂, Pb₃O₄, Borax u. KNO₃, Körnern durch Gießen der Schmelze in W. u. Pulvern erhalten hat. Die mit dem Brei bedeckten Gegenstände werden im Ofen bis zum Schmelzen des Breis erhitzt. (F. P. 610 956 vom 4/1. 1926, ausg. 17/9. 1926. Blg. Prior. 19/12. 1925.) KÜHLING.

Siemens & Halske A.-G. (Erfinder: **Martin Hosenfeld**, Berlin-Siemensstadt, und **Hermann Walde**, Berlin-Charlottenburg), *Abscheidung von Chrom*, 1. dad. gek., daß zur Konstanthaltung des Elektrolyten nicht gepreßtes u. gesintertes Chrompulver benutzt wird, das mit der positiven Elektrode in leitender Verb. steht. — 2. dad. gek., daß elektrolyt. hergestelltes Chrompulver benutzt wird. — 3. Einrichtung zur Ausübung des Verf. nach Anspruch 1, dad. gek., daß über einer oder mehreren anod. geschalteten, am Boden des Elektrolyseurs angeordneten Bleiplatten eine Schicht von Chrompulver angeordnet ist. — Es wird das schwierige Gießen plattenförmiger l. Chromanoden u. die störende Eigenschaft solcher Anoden vermieden, leicht passiv zu werden. (D. R. P. 440 196 Kl. 48a vom 3/7. 1925, ausg. 27/1. 1927.) KÜHLING.

F. Krupp A.-G., Essen, *Herstellung von Werkzeugen*. Pulverförmige Mischungen von Wolframcarbid u. Co, Ni oder Fe werden zu Stücken gepreßt, bei 700—1100° gesintert, geformt, von neuem, diesmal bei höherer Temp. gesintert u. geglättet. (E. P. 262 723 vom 5/8. 1926, Auszug veröff. 2/2. 1927. Prior. 12/12. 1925.) KÜHLING.

Kurt Kassler, Neuzeitliche Härтанlagen mit Gasfeuerung. Berlin: Der Gasverbrauch 1927. (80 S.) 8°. Kart. M. 1.—; Lw. M. 1,50.

IX. Organische Präparate.

J. Mc Lang, *Die aromatischen Aldehyde*. Vf. beschreibt die industrielle Darst. von *p*-Anisaldehyd aus Anethol, die Herst.-Verff. von Benzaldehyd, die Gewinnung von Piperonal (*Heliotropin*) aus Safröl bzw. Isosafröl u. die verschiedenen Verff. zur Herst. von Salicylaldehyd. (Chem. Trade Journ. 79. 190—91. 307—09. 359—61. 1926.) BEHRLE.

Ostro Products Corporation of America, Jersey City, übert. von: **Iwan Ostro-mislensky**, Locust Point, New Jersey, V. St. A., *Herstellung der 4-Oxy-3-nitrobenzol-1-arsinsäure*. Man behandelt die *p*-Aminophenylarsinsäure gleichzeitig oder nacheinander mit HNO₂ u. HNO₃. — Das Verf. verläuft glatt u. liefert gute Ausbeuten der reinen Oxynitrobenzolarinsäure. Z. B. wird zu einem Gemisch von *p*-Aminophenylarsinsäure, HNO₃ D. 1,3 u. W. bei 15° NaNO₂ gegeben. Man schüttelt das Gemisch ca. 2—3 Min. bis zur Entw. brauner Dämpfe von HNO₂ u. erwärmt auf 55—60°. Nach sofortiger Entfernung der Heizquelle setzt die exotherme Rk. ein. Durch Kühlung

mit Eisstückchen sorgt man dafür, daß die Temp. nicht über 70° steigt. Ist die Temp. dann auf 14—40° gefallen, so wird das Gemisch noch 6—9 Stdn. unter Rückfluß nahezu zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen auf 15° scheidet sich die *4-Oxy-3-nitrobenzol-1-arsinsäure* als schwere gelbe oder rötliche Krystallmasse ab, die abgeseugt, auf der Nutsche mit k. W. gewaschen u. bei 30—70° getrocknet wird. Die Ausbeute beträgt 75—85%, berechnet auf die *p-Aminophenylarsinsäure*. — Die *p-Aminophenylarsinsäure* kann auch zunächst mit einer wss. NaNO₂-Lsg. bei 12—15° diazotiert, die *Diazolsg.* dann mit wss. HNO₃ versetzt u. 8—10 Stdn. auf 70—80° erhitzt werden, worauf man wie oben weiter verfährt. Die Ausbeute an *Oxynitrobenzolararsinsäure* beträgt dann 85—90%. Um die rohe, durch *o-Nitrophenol*, *2,4-Dinitro-1-oxybenzol*, sowie Spuren gefärbter u. teeriger Stoffe verunreinigte Arsinsäure in reiner Form zu erhalten, wird sie mit 1/10-n. NaOH bis zur schwach alkal. Rk. versetzt, die Lsg. zum Sieden erhitzt, zu der sd. Lsg. eine wss. CaCl₂-Lsg. gegeben u. weitere 10—20 Min. auf 100° erhitzt. Hierbei fällt das rein gelb gefärbte *Ca-Salz* der Säure aus, das abfiltriert u. mit h. W. gewaschen wird. Das gut abgepreßte Salz suspendiert man in W., schüttelt auf, gibt rauchende HCl D. 1,19 hinzu, sowie Tierkohle zu, kocht bis zur völligen Lsg. u. filtriert. Aus der k. Mutterlauge u. den Waschwässern des Ca-Salzes scheidet sich das *Ca-Salz* des *2,4-Dinitro-1-oxybenzols*, goldgelbe Nadeln, ll. in h., wl. in k. W., aus. — Die Reinigung kann auch über das *K-Salz* erfolgen u. liefert chem. reine, schneeweiße *Oxynitrobenzolararsinsäure*. — Oder man löst die rohe Säure in sd. 15—16%ig. NaOH-Lsg., setzt 95—98%ig. A. zu der Lsg., unterbricht das Erhitzen, gibt zu der noch h. Mischung nochmals die gleiche Menge A. oder einen 5% CH₃OH enthaltenden A. u. läßt 4 Stdn. bei 15° stehen u. saugt die abgeschiedenen rötlich-orangefarbenen Krystalle ab, die mit wss. A. nachgewaschen u. abgepreßt werden. Das einen hohen Brechungsindex aufweisende Prod. ist das reine *Dinatriumsalz* der *4-Oxy-3-nitrobenzol-1-arsinsäure* u. kann unmittelbar zur Herst. des *Diaminodioxarsenobenzols* Verwendung finden. Das alkoh. Filtrat wird zum größten Teil abdest., wobei *o-Nitrophenol* mit den Dämpfen übergeht. Aus dem Rückstand krystallisiert nach 2 Stdn. bei 15° das *Na-Salz* des *Dinitrophenols* aus. Man filtriert ab u. säuert das Filtrat mit rauchender HCl D. 1,19 an. Die ausgeschiedene Krystallmasse wird nach 24 Stdn. abfiltriert u. getrocknet. Sie besteht aus roher *Oxynitrobenzolararsinsäure*, die wie oben weiter gereinigt werden kann. Die Färbung der wss. Lsgg. von Alkalisalzen der chem. reinen Oxynitrobenzolararsinsäure darf auf Zusatz geringer Mengen Na₂S₂O₄ keinesfalls zunehmen. Wäre dies doch der Fall, so würde die Ggw. von *Dinitrooxybenzolararsinsäure* u. *Dinitrophenol* erwiesen sein. (A. P. 1 607 299 vom 22/7. 1922, ausg. 16/11. 1926. Can. P. 255 009 vom 27/7. 1923, ausg. 27/10. 1925. E. P. 226 255 vom 18/7. 1923, ausg. 15/1. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Kurt Schaffganz**, Koblenz), *Darstellung von Cumarin aus o-Cumarsäure*, darin bestehend, daß *o-Cumarsäure* in Ggw. geringer Mengen von Hg-Salzen in wss. oder wss.-alkoh. Lsg., mit oder ohne gleichzeitige Verwendung von anderen die Umlagerung bewirkenden Mitteln, erhitzt wird. — Während bei Verwendung von HBr oder H₂SO₄ als Umlagerungsmittel, infolge Bldg. erheblicher Mengen schmieriger Nebenprodd., das Cumarin nur in einer Ausbeute von 30% der Theorie erhalten werden kann, steigt die Ausbeute bei Verwendung von Hg-Salzen bis zu 75% der theoret., unter gleichzeitiger erheblicher Verminderung der Nebenprodd., deren Bldg. bei Zusatz von A. zu der wss. Lsg. noch weiter zurückgedrängt wird. Da die Hg-Salze nur in geringen Mengen benutzt werden, erfolgt keine Mercurierung in der Seitenkette der *o-Cumarsäure*. Die Salze wirken bei dem Verf. lediglich katalyt. Z. B. wird *o-Cumarsäure* mit 10% HgSO₄ u. W. 2 1/2 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten filtriert man das ausgeschiedene *Cumarin* ab u. reinigt es durch Umlösen aus Lg. Für den nächsten Ansatz wird an Stelle von frischem W. die Mutterlauge als Lösungsm. verwendet. —

Als Lösungsm. kann man auch mit einem ähnlichen Ergebnis 10%_{ig}. A. verwenden. (D. R. P. 440 341 Kl. 12o vom 6/7. 1924, ausg. 1/2. 1927.) SCHOTTLÄNDER.

X. Farben; Färberei; Druckerei.

Georg Rudolph, *Allgemeines über die Vorbehandlung und das Färben der Seide*. Die wichtigsten Seidensorten u. das Färben mit bas. Farbstoffen, Alkaliblauf, substantiven, Azo-, S-, Hydron-, Indanthren- u. Chromfarbstoffen, sowie das Avivieren ist beschrieben. Das von dem Vf. herrührende Verf., Seide durch Gerbstoffe in Verb. mit Sn-Salzen unter Verwendung von Formaldehyd oder Ameisensäure zu reservieren (D. R. P. 423602 der Farbenfabriken vorm. FRIEDR. BAYER u. Co.) ist näher behandelt. (Kunstseide 9. 22—24.) SÜVERN.

Georges Parker, *Das Färben von Viscose und Celanese*. Allgemeine Angaben über Unterscheiden der beiden Fasern durch die Brennprobe, die beim Färben zu verwendenden Farbstoffe u. die Ausführung des Färbens. (Chemicals 27. 21—23.) SÜ.

W. A., *Ist Olivenöl in der Textilindustrie zu ersetzen?* Verss. mit den vielen im Handel befindlichen Textilölen sind noch stets zum Vorteil des Olivenöls ausgefallen. In den meisten Fällen kann mit Olivenöl konkurrieren Brilliant-Aviröl S 14100, dessen Vorteile beim Weichmachen u. zum Avivieren geschildert werden. (Ztschr. f. ges. Textilind. 30. 42—43.) SÜVERN.

Paul Klein, Budapest, *Umdruck*. Die die zu vervielfältigende Zeichnung bildende Lage besteht aus gefärbten Kautschukgemischen. (A. P. 1 597 602 vom 17/4. 1924, ausg. 24/8. 1926. Ung. Prior. 26/1. 1924.) KAUSCH.

Shinjiro Horii, Tokio, *Vervielfältigungsblatt*. Faseriges Material wird mit einer Lsg. von Estern der Polysaccharide u. Naphthensäureglyceriden imprägniert. (A. P. 1 587 954 vom 27/6. 1925, ausg. 8/6. 1926.) KAUSCH.

D. Gestetner, Ltd., London; übert. von: **Armand de Waele**, London, *Vervielfältigungsblatt*. Man verwendet zu seiner Herst. ein disperses System (gelatinisierendes organ. Kolloid, eine ölige Substanz u. ein sulfon. Wachs). (A. P. 1 604 884 vom 15/6. 1923, ausg. 26/10. 1926. E. Prior. 12/4. 1923.) KAUSCH.

D. Gestetner, Ltd., London, übert. von: **Armand de Waele**, London, *Vervielfältigungsblätter*. Ein stark poröser Grundstoff (Yoshinopapier) wird mit einem Überzug aus nichthyroskop. gelatinisiertem Kohlehydrat (Agar-Agar, isländ. Moos usw.) u. einem öligen Stoff versehen. (A. P. 1 604 885 vom 23/10. 1924, ausg. 26/10. 1926. E. Prior. 29/10. 1923.) KAUSCH.

D. Gestetner, Ltd., London, übert. von: **Richard Lant**, Wien, *Vervielfältigungsblatt*. Man überzieht ein offenes, poröses Material (Papier) mit einem wasserfreien Gemisch (gelatinisiertes organ. Kolloid, ein Mineralöl u. gegebenenfalls ein hochmolekularer Fettsäureester). (A. P. 1 604 886 u. 1 604 887 vom 16/11. 1922, ausg. 26/10. 1926. Oe. Prior. 11/10. 1922.) KAUSCH.

Dyer Smith und **J. Bilsky**, Upper Montclair, N. J., *Vervielfältigungsblatt*. Der poröse Grundstoff für das Schreibmaschinenblatt ist mit einem Überzug aus einer Fällung von Cellulosexanthat, mit einer organ. Säure (Butter- oder Malonsäure) versehen. (Schwz. P. 114923 vom 20/10. 1924, ausg. 17/5. 1926. A. Prior. 12/12. 1923. Aust. P. 20159 vom 21/10. 1924, ausg. 23/7. 1925. A. Prior. 12/12. 1923.) KAUSCH.

Dyer Smith und **A. B. Davis**, Upper Montclair, N. J., *Vervielfältigungsblatt*. Yoshimopapier o. dgl. wird mit einem Überzug eines Kohlehydratäthers (Äther der Stärke oder der Cellulose) versehen. (Schwz. P. 114924 vom 20/10. 1924, ausg. 17/5. 1926. Aust. P. 20158 vom 21/10. 1924, ausg. 23/7. 1925.) KAUSCH.

Valentin Dietz, Langenlonstein, Rhld., *Herstellung von Vervielfältigungen* mittels einer aus Agargallerte bestehenden hektograph. M. Man läßt Agar mit W. unter Zusatz hyroskop. Stoffe verkochen u. gießt die h. Fl. auf geeignete Unterlagen aus, wo sie

erstarrt. Zweckmäßig verwendet man $MgCl_2$ oder andere Salze saurer Rk. als Zusatz. Zur Herst. des Originals werden Tinten verwendet, die gerbende Stoffe (Tannin, $Al_2[SO_4]_3$ usw.) enthalten. (Oe. P. 104 128 vom 6/2. 1923, ausg. 10/9. 1926.) KAUSCH.

A. B. Dick Co., Chicago, *Schablonenblatt*, bestehend aus großporigem Papier (Yoshinopapier) das mit einem einen Celluloseester enthaltenden Überzug versehen ist. (Oe. P. 104 130 vom 6/4. 1923, ausg. 10/9. 1926. A. Prior. 7/4. 1922.) KAUSCH.

Deutsche Renck Rapid Klischee Anstalten G. m. b. H., Hamburg, *Gelatinedruckplatten*. Man setzt eine chromierte u. belichtete Gelatineplatte der Einw. von feuchtem Wasserdampf aus. (Oe. P. 104 737 vom 1/8. 1924, ausg. 25/11. 1926.) KAU.

Deutsche Renck Rapid Klischee Anstalten G. m. b. H., Hamburg, *Herstellung von Celluloiddruckformen mit Hilfe einer Chromatgelatineschicht*. Das Celluloid wird mit Eisessig enthaltenden Lösungsmm. oberflächlich erweicht u. dann mit einer ebenfalls Eisessig u. gegebenenfalls Glycerin enthaltenden wss. Gelatineschicht überzogen. Dann wird die Gelatineschicht chromiert, belichtet u. zuerst mit Lösungsmm. für die unbelichtete Gelatine u. hiernach mit Celluloid behandelt. (Oe. P. 104 746 vom 1/8. 1924, ausg. 25/11. 1926.) KAUSCH.

E. Giovagnoli, Rom, *Anstrichmassen* für Schiffsböden u. dgl., bestehend aus gekochtem Öl, Ölfirniß, Bienenwachs, Zinkweiß, Harz, Bindemittel, fl. Kautschuk u. As_2O_3 . (E. P. 262 486 vom 7/12. 1926, Auszug veröff. 2/2. 1927. Prior. 7/12. 1925.) KAUSCH.

XII. Kautschuk; Guttapercha; Balata.

H. H. Lowry und G. T. Kohman, *Der Mechanismus der Wasseraufnahme von Kautschuk*. Vff. bestimmen den Umfang u. die Geschwindigkeit der Aufnahme von W. durch verschiedene rohe u. vulkanisierte Kautschuksorten in NaCl-Lsgg. von verschiedenem Dampfdruck p u. bei verschiedenen Temp. Bei 25° ist die Löslichkeit von W. in Kautschuk bis $p = \text{ca. } 16 \text{ mm}$ proportional p , l. Verunreinigungen beeinflussen in diesem Gebiet die W.-Aufnahme nicht merklich. Bei höheren Dampfdrucken ist die W.-Aufnahme größer als dem HENRYschen Gesetz entspricht u. zwar gibt gewöhnlicher Kautschuk stärkere Abweichungen als Kautschuk, der durch Waschen mit W. weitgehend von l. Verunreinigungen befreit worden war. Die Ggw. von Poren spielt bei der W.-Absorption keine Rolle; die Volumenzunahme des Kautschuks ist sehr nah gleich dem Vol. des aufgenommenen W. Wird für verschiedene Materialien die Menge des bei gleichem relativen Dampfdruck aufgenommenen W. auf der Abscisse gegen die Menge des wss. Extrakts ($\%$) aufgetragen, so entsteht eine Gerade, die die Abscisse bei ca. 1% W. schneidet. Vff. nehmen an, daß die W.-Aufnahme durch Kautschuk aus 2 Prozessen besteht: Bldg. einer wahren Lsg. von W. im Kautschuk-KW-stoff u. Bldg. einer Lsg. der wasserl. Bestandteile innerhalb des Kautschuks; wenn der Dampfdruck des W. außerhalb des Kautschuks etwas über denjenigen einer gesätt. Lsg. der wasserl. Verunreinigungen des Kautschuks steigt, diffundiert W. in das Innere, solange bis der Dampfdruck der inneren u. äußeren Lsg. gleich ist. Die W.-Aufnahme aus wss. u. gasförmiger Phase von gleichem Dampfdruck ist gleich, wenn nicht andere Bestandteile der Phasen mit dem Kautschuk reagieren. Mit steigendem S-Gehalt des Kautschuks geht die W.-Aufnahme (bei längerem Einlegen in NaCl-Lsg.) durch ein Maximum bei ca. 7% S; bei diesem S-Gehalt scheint am leichtesten Alterung einzutreten. Die Geschwindigkeit der W.-Aufnahme steigt mit der Temp.; werden die relativen Dampfdrucke gegen die aufgenommenen W.-Mengen aufgetragen, so liegen, wenn der Gehalt an wasserl. Verunreinigungen nicht sehr hoch ist, die bei verschiedenen Temp. erhaltenen Punkte nahezu auf einer einzigen Kurve. Ein hoher hydrostat. Druck verringert die Geschwindigkeit der W.-Aufnahme, wahrscheinlich durch Erhöhung der D. des Kautschuks, aber verändert nicht die im Gleichgewicht aufgenommene Menge. Künstliches Altern des Kautschuks durch Einlegen

in NaCl-Lsgg. bei Zutritt von Luft oder durch Erhitzen in Ggw. von O₂ oder Luft erhöht die W.-Absorption. Das Altern findet hauptsächlich an der Oberfläche statt. (Journ. Physical Chem. **31**. 23—57. New York, Bell Telephone Labor.) KRÜGER.

Paul Alexander, *Die Regeneration des Kautschuks*. Vortrag. (Metallbörse **16**. 2468—69. 1926. Charlottenburg.) BEHRLE.

C. O. North, Tallmadge, Ohio, V. St. A., *Vulkanisationsbeschleuniger*. Man behandelt das Kondensationsprod. aus molekularen Mengen eines arom. Amins u. einem Aldehyd mit einem Aldehyd; man leitet z. B. Acetaldehyddämpfe in Anilin, bis die Mischung sich erwärmt, beim Abkühlen findet Kondensation, Polymerisation u. Wasserabscheidung statt; man leitet Aldehyddämpfe 12 Stdn. bei 100° ein u. kühlt dann 5—6 Stdn. auf 50—60°. Zu dem aus 3 Moll. Aldehyd u. 2 Moll. Anilin bestehenden Kondensationsprod. gibt man 40%_{ig}. Formaldehyd u. erhitzt 6 Stdn. unter Rückfluß, man verdampft das W. bis das Kondensationsprod. nicht mehr als 2% W. enthält. (E. P. **251 005** vom 20/1. 1925, ausg. 20/5. 1926.) FRANZ.

XV. Gärungsgewerbe.

—, *Lösungsmittel aus Getreide*. Beschreibung einer amerikan. Anlage, in der minderwertiges Getreide mittels *Clostridium acetobutylicum* auf A., Butylalkohol u. Aceton vergoren wird. Das Getreide wird gemahlen u. in Autoklaven zu Stärkelsg. verkocht. Diese wird durch das Clostridium zu einer 2,5%_{ig}. wss. Lsg. der oben erwähnten Verbb. vergoren u. zwar entstehen aus 3 kg Stärke 1 kg Alkohole + Aceton im Mischungsverhältnis 60% Butylalkohol, 30% Aceton u. 10% A. Daneben entwickelt sich noch ein Gemisch von H₂ u. CO₂, aus dem CO₂ durch Absorption in W. entfernt wird, worauf der verbleibende H₂ zur NH₃-Herst. verwendet wird. Oder man leitet das Gasgemisch über glühende Kohle u. verwendet das entstehende Gemisch von H₂ u. CO zur Methylalkoholsynthese. (Chem. Trade Journ. **80**. 83—84.) RÖLL.

L. Nathan, *Über die Gärung und Reifung des Bieres*. Zusammenfassende Betrachtung insbesondere des Gärverf. des Vfs. bei Gelegenheit eines Vortrages. (Wochschr. f. Brauerei **43**. 585—89. 599—602. 1926.) RÜHLE.

Domenico Carbone, *Eine einfache Versuchsanordnung für das Studium der Essiggärung*. Kurze Beschreibung der einfachen Anordnung. (Dtsch. Essigind. **30**. 485—86. 1926. Mailand.) RÜHLE.

Carl Steffen jr., Wien, *Erzeugung von Tricalciumsaccharat von sehr hoher Reinheit*. (D. R. P. **439 246** Kl. 89h vom 19/12. 1925, ausg. 7/1. 1927. Oe. Prior. 17/11. 1925. — C. **1927**. I. 1240.) OELKER.

Henri Boulard, Frankreich, *Verhinderung oder Hemmung von alkoholischen Gärungen u. dgl.* Man erhitzt eine in voller Gärung befindliche Fl. auf eine über der tödlichen aber unterhalb der üblichen Sterilisationstemp. liegende Temp. (z. B. 43°) u. wiederholt die Erhitzung so oft als notwendig. (F. P. **615 014** vom 23/4. 1926, ausg. 28/12. 1926.) KAUSCH.

Société des Établissements Barbet, Frankreich, *Verwendung mächtiger Destillationsanlagen für die Erzeugung von sehr reinem Weingeist und Kartoffelsprit*. Man geht von konz. Säften aus, die in landwirtschaftlichen u. einfachen Betrieben erzeugt werden u. dest. sie in einer einzigen Destillationsanlage von sehr großer täglicher Leistung. (F. P. **615 144** vom 12/9. 1925, ausg. 30/12. 1926.) KAUSCH.

Société des Établissements Barbet, Frankreich, *Süßweine*. Bei der Herst. von Portwein, Marsala u. Muscatwein setzt man zu dem Saft bei der Gärung eine bestimmte Menge von reinem konz. Traubensaft. (F. P. **615 143** vom 12/9. 1925, ausg. 30/12. 1926.) KAUSCH.

Société Enologique La Pastorienne, Frankreich (Gironde), *Schwefeln von Weinen und anderen vergorenen Flüssigkeiten*. Ein mit verflüssigter SO₂ gefüllter, geschlossener Glasbehälter wird mittels einer besonderen Vorr. in das die zu schwefelnde Fl. enthaltende Faß eingeführt u. beim Aufstoßen der Vorr. auf den Boden des Fasses zerstört, so daß die SO₂ in Freiheit gesetzt wird u. sich in der Fl. löst. — Verluste an SO₂ werden auf diese Weise vermieden. (F. P. 615 492 vom 24/4. 1926, ausg. 8/1. 1927.) OELKER.

Paul Lindner, Atlas der mikroskopischen Grundlagen der Gärungskunde mit bes. Berücks. d. biolog. Betriebs-Kontrolle. 3., Neubearb. Aufl. Bd. 1. Berlin: P. Parey 1927. gr. 8°. 1. (188 Taf. + 25 S.) Lw. M. 48.

XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

J. F. Tocher, *Bemerkungen über Schwankungen in der Zusammensetzung von Milch*. Die früheren Unterss. (Analyst 51. 146; C. 1926. I. 3287) werden durch einige neuere Ergebnisse ergänzt u. es werden einige Schlüsse gezogen über den Zusammenhang der Gehalte von Einzel- u. Mischmilchen an den einzelnen Milchbestandteilen untereinander. (Analyst 51. 606—13. 1926.) RÜHLE.

E. O. Scheidt, *Sollen wir die Milch bestrahlen?* Die Frage ist unbedingt zu bejahen, wenn dazu der App. des Vfs. verwendet wird, der auf der Nutzbarmachung des Prinzips der GEISLERSchen Röhre beruht. Es werden unter Einw. hochgespannter Ströme Rohre aus reinem Bergkrystall, die selbsttätig mit bestimmten Gasen gespeist werden, zum Strahlen gebracht, wobei hauptsächlich auf die Bldg. des Ultravioletts Wert gelegt wird. Die chem. wirkenden Strahlen dringen durch die Rohre nach außen u. beeinflussen unmittelbar die Milch, die über die Rohre fließt. Die Hauptvorteile des neuen Verf. sind: unmittelbare Bestrahlung, k. Bestrahlung bei Vermeidung des Luftzutritts, keine Jekorisation (Geschmacksveränderung), hohe Aktivität, Entkeimung u. große Mengenleistung bei geringem Stromverbrauch. Es genügt eine Bestrahlung von 30—45 Sekunden. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 55. 205—07. 1926.) RÜHLE.

Albert E. Parkes, *Ein einfaches Verfahren zur Prüfung von Lebensmitteln auf Sulfite*. Das früher angegebene Verf. (Analyst 46. 402; C. 1922. II. 301) ist verbessert worden. Es wird kein mit Stärkelsg. getränktes Papier mehr verwendet; man verschließt jetzt das Entwicklungsgefäß von 50 bis 100 ccm Inhalt mit einem Gummistopfen, der ein viermal derart gebogenes Trichterrohr trägt, daß sich die Trichteröffnung wieder nach oben öffnet; außerdem trägt das Trichterrohr von 3—4 mm lichtigem Durchmesser links u. rechts je eine kugelige Erweiterung von je etwa 2 ccm Inhalt. In das Gefäß gibt man 10 g oder 10 ccm des zu prüfenden Lebensmittels, dann 10 ccm W., 10 ccm etwa n. HCl u. 2—3 erbsengroße Stücke CaCO₃. Den Trichter verschließt man mit 2—3 Tropfen 0,01-n. Jodlsg. u. 1 Tropfen BaCl₂-Lsg. Wägung des BaSO₄ stimmt ziemlich genau mit der Best. durch Dest. (Analyst 51. 620—22. 1926.) RÜHLE.

Alfred Pollak, Wien-Stadlau, *Herstellung von trockenen Backhilfsmitteln*, 1. dad. gek., daß die zur Regelung der Wasserbindungsfähigkeit des Mehles benutzten u. hauptsächlich durch Aufschließung von stärkehaltigen Stoffen gewonnenen Prodd. bei ihrer Erzeugung verbunden werden mit Zusätzen, welche geeignet sind, neben der Erhöhung des Wasserbindungsvermögens auch gleichzeitig Teiggärung u. Geschmacksbildg. zu fördern. — 2. dad. gek., daß man als Zusätze bei der Herst. des aufgeschlossenen Trockenpräparates Hefenährsalze verwendet, wie z. B. Phosphate oder Lactate, welche letztere im Substrat nach bekanntem Verf. selbst erzeugt werden können, oder Gemenge solcher Salze in verschiedenen Stufen der Absättigung. Außerdem können als Zusätze zuckerhaltige, fetthaltige oder Substrate mit l. Protein verwendet werden. — Es wird ein Backhilfsmittel erhalten, das sich auch für solche Mehle eignet, die zuviel

Enzymgehalt haben u. in denen der Kleber entweder von Natur aus oder durch abnorme Verhältnisse bei der Reifung des Kornes oder durch abnorme Lagerung desselben Eigenschaften annimmt, wie wenn eine zu starke Enzymwrkg. auf ihn ausgeübt wurde. (D. R. P. 440 091 Kl. 2c vom 21/3. 1922, ausg. 1/2. 1927.) OELKER.

Jules Schwyzer, Frankreich (Charente-Inférieure), *Konservierung von Fischen auf den Fangschiffen*. Die Fische werden in luftdicht verschließbare Transportbehälter verpackt, aus denen zunächst die Luft abgesaugt wird, worauf man N einleitet. Die Verpackung der Fische in die Behälter geschieht zweckmäßig in der Weise, daß man zwischen die einzelnen Fischlagen Siebbleche legt, um einen besseren Zutritt des N zu den Fischen zu ermöglichen. (F. P. 614 732 vom 17/4. 1926, ausg. 21/12. 1926.) RÖH.

Ottmar Dillmann, Deisenhofen b. München, *Trockentrommel für landwirtschaftliche Erzeugnisse, insbesondere Gras*. (D. R. P. 439 764 Kl. 82a vom 13/5. 1926, ausg. 18/1. 1927.) OELKER.

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

Karl Wolfgang, *Die Seidenbeschwerung*. Die für die Praxis hauptsächlich in Betracht kommenden Beschwerungsverf. werden besprochen. (Kunstseide 9. 17 bis 20.) SÜVERN.

—, *Ein neuer Turm für die Bisulfitfabrikation*. Beschreibung eines Holzturms nach O. G. GILBER für die Gewinnung von Ca-Bisulfit für die Celluloseherst. aus Kalkmilch u. SO₂-haltigen Gasen. (Metallbörse 16. 2637. 1926.) BEHRLE.

O. Gerngroß, *Über die Fluorescenz von Holzcellulosestoffen und pflanzlichen Gerbstoffen*. Im ultravioletten Licht der Analysen-Quarzlampen der Quarzlampen G. m. b. H., Hanau, senden die wss. Lsgg. der meisten u. wichtigsten synthet. Gerbstoffe ein prachtvolles u. charakterist. Fluorescenzlicht aus. Fichtenrinden-, Lärchenrinden- u. Malettorindenextrakt erteilen Cellulosefasern, besonders Watte, beim Eintauchen eine prachtvoll leuchtende lila Fluorescenz. Auch Viscoseseide, Hydrocellulosen u. Stärke besitzen die Fähigkeit, den fluoreszierenden Stoff aus der Lsg. auf sich niederzuschlagen, Triacetylcellulose hat dagegen so gut wie keine, Nitrocellulose gar keine Adsorptionskraft für den violetten Stoff. Wie Sulfitablauge fluoresciert auch ungebleichter Sulfitzellstoff. Die Theorien für diese Fluorescenz werden besprochen. (Papierfabr. 25. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure. 49—52.) SÜ.

A. Bahls, *Die Herstellung von Celluloidartikeln im Ziehverfahren*. (Vgl. S. 538.) Die für diese Arbeitsweise in Betracht kommenden Werkzeuge u. das Arbeiten mit ihnen ist näher beschrieben. (Kunststoffe 16. 239—40. 1926. Eilenburg.) SÜVERN.

A. Herzog, *Über die Eigenschaften der neuen Acetatseide (Celanese, Milanese, Aceta usw.)*. Behandelt wird Breite der Einzelfaser, Querschnittsform, Feinheit der Einzelfaser, D. der lufttrockenen Acetatseide, elektr. Leitvermögen, Einw. einiger Reagentien, Verh. der Acetatseiden beim Erhitzen, mittlere Lichtbrechung, Doppelbrechung, Charakter der Interferenzfarben, Pleochroismus, Gleichmäßigkeit der Acetatseide im Längsverlauf, ultramikroskop. Verh. Abbildungen. (Kunstseide 9. 7—11. 73—79. Dresden.) SÜVERN.

Albert Sander, *Die Reinigung der Abfallnatronlauge des Viscoseprozesses*. Nach Besprechung einiger älterer Vorschläge u. Verss., die Lauge durch Dialyse durch Pergamentpapiere oder Vulkanfaser zu reinigen, beschreibt Vf. näher einen Diaphragmaapp. von CERINI (Italien. P. 254816 vom 29/1. 1926), dessen semipermeablen Wände aus teils natürlichen, teils pergamentierten Pflanzenfasern bestehen. Der App. ermöglicht, aus tiefbrauner Abfalllauge von 23—24° Bé. mit 1—1% Hemicellulosen eine vollkommen farblose Lauge von 20—22° Bé. zu erzielen, die frei von Hemicellulosen u. anderen organ. Stoffen ist. Die nahezu restlose Wiedergewinnung des Alkalis ist

dadurch ermöglicht, Anlagen für den Großbetrieb werden von der „Soie de Châtillon“ u. der „Snia Viscosa“ ausgeführt. (Kunstseide 9. 12—16.) SÜVERN.

Franz Roth, *Einige Verfahren der Kunsthornerzeugung*. (Vgl. S. 204.) Die Vorbereitung des Caseins, die Pulver-, Stab-, Kalander- u. Blockpressung ist beschrieben. (Kunststoffe 16. 237—39. 1926. Wien.) SÜVERN.

Alexandre Vaugean und **Demetrio Floresco**, Frankreich, *Papier aus Glaswolle*. Man verwendet zur Herst. von unverbrennlichem Papier ein Gemisch von 20—50% Holzstoff u. 80—50% Glaswolle. (F. P. 615 287 vom 15/9. 1925, ausg. 4/1. 1927.) KAUSCH.

Brown Co., übert. von: **George A. Richter**, Berlin, New Hampshire, V. St. A., *Herstellung von Cellulose*. Man verkocht das cellulosehaltige Rohmaterial mit einer Fl., welche als Hauptbestandteil eine Lsg. des Rückstandes der Salpetersäurefabrikation aus Chilialpeter (niter cake) in H₂SO₄ u. außerdem Na₂SO₃ o. dgl. enthält. (A. P. 1 610 323 vom 24/12. 1925, ausg. 14/12. 1926.) OELKER.

Elliott R. Barker, Arlington und **Francis J. Dooley**, Medford, Mass., *Holzstoff*. Man führt die überschüssige Bisulfitlauge u. das SO₂-Gas von einem zu einem zweiten Kocher. Die Einführung erfolgt an einem Punkt, der beträchtlich von der Decke u. dem Boden des zweiten Kochers entfernt ist. (A. P. 1 612 484 vom 15/5. 1926, ausg. 28/12. 1926.) KAUSCH.

Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G., Elberfeld, *Herstellung feinstfädiger Viscoseseide*, durch Ausstrecken der aus der Spinnöse austretenden Fäden im Fällbad, gek. durch die Verwendung eines Fällbades, das aus einer mit wenig Mineralsäure versetzten gesätt. NH₄-Salzlg. besteht. (D. R. P. 440 227 Kl. 29b vom 26/7. 1918, ausg. 1/2. 1927. Zus. zu D. R. P. 308427; C. 1922. IV. 646.) KAUSCH.

Brysilka, Ltd. und **F. Schubert**, Apperley Bidge, bei Bradford, *Kunstseide*. Das bei der Kunstseideherst. verwendete W. oder andere Fl. werden gekühlt u. entlüftet mittels Vakuum. (E. P. 262 369 vom 4/8. 1925, ausg. 6/1. 1926.) KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: **Chemische Fabrik Griesheim-Elektron**, Frankfurt a. M., *Gewinnung flüchtiger Stoffe aus Luft* mittels Triarylphosphaten als Absorptionsmittel in der Celluloid-, in der Kunstseidefabrikation u. bei der Dest. bei niedriger Temp. (E. P. 262 404 vom 3/11. 1926, Ausg. veröff. 26/1. 1927. Prior. 3/12. 1925.) KAUSCH.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

C. H. Lander, *Wichtigkeit der Brennstoff-Forschung für das Kohlenproblem*. Vf. erörtert die Sortierung u. Reinigung der geförderten Kohlen bereits auf der Grube, die vom Brennstoffinstitut bearbeitete Übersicht über die nationalen Kohlenquellen, die Aufgaben der „Nationalen Brennstoff- u. Kraft-Gesellschaft“ zwecks wirtschaftlichster Verwertung der Kohlen im Hausbrand u. in der Industrie, die Umwandlung der Kohle in Elektrizität, in Öle usw. auf Grund der neuesten in- u. ausländischen Verff. einschließlich der synthet. Erzeugung von A. u. die Zukunftsaussichten der Kohlenveredlung. (Gas Journ. 177. 195—96.) WOLFFRAM.

L. H. Sensicle, *Die Zukunft der Hochtemperaturverkokung*. (Journ. Soc. Chem. Ind. 46. T. 1—T. 20 — C. 1927. I. 963.) WOLFFRAM.

F. Mollwo Perkin, *Brennstofföl und andere aus dem Carbonisationsprozeß anfallende Produkte*. Von der schottischen Ölschieferindustrie ausgehend gibt Vf. eine Übersicht über die für die Tieftemp.-Verkokung angewandten Methoden. Er spricht sich dahin aus, daß für die Zukunft die Vertikalretorten mit Außenbeheizung, unterstützt durch Innenbeheizung mittels eines Teiles des sorgfältig entölten Gases, das durch die Retorten geschickt wird, die besten Aussichten bieten. (Oil Gas Journ. 25. No. 29. 179—80. 1926.) FRIEDMANN.

J. Buys, *Beitrag zur Beurteilung der Rentabilität einer trockenen Sulzer-Koks-löschung*. Die günstigen Erfahrungen mit der von der Maschinenfabrik SULZER in Zürich auf dem Gaswerk Utrecht erbauten Anlage zur trocknen Koks-löschung werden eingehend beschrieben. (Gas- u. Wasserfach **70**. 133—35. Utrecht-Holland.) WFM.

W. Glud und **G. Schneider** *Berechnungs- und Verfahrensgrundlagen, sowie die Wirtschaftlichkeit der Verarbeitung des im Kokereigas enthaltenen Äthylens auf Alkohol*. Mit Hilfe grundlegender Laboratoriumsverss. in geeignet zusammengestellten App. entwerfen Vff. eine Apparatur für die tägliche Verarbeitung von 1200 kg C₂H₄ (960 cbm in 120 000 cbm Rohgas) zu 1971 kg absol. A. u. ermitteln die Kosten für Herst. von 1 kg A. von 90% bei Einrechnung des Gaspreises für das verarbeitete C₂H₄. Zur Vorbereitung ist die übliche Abscheidung des Teers, die Entfernung des CN nach dem Rhodanatverf., Auswaschen des H₂S nach dem Verf. der „Gesellschaft für Kohlentechnik“, des NH₃ auf indirektem Wege, des Bzl., Kompression, Entfernung der CO₂ mit Druck- oder NH₃-Wasser u. Tiefkühlung nach LINDE oder dgl. erforderlich, bis schließlich das Restvolumen aus etwa 70% C₂H₄, 20% CH₄ u. 10% anderen C_mH_n besteht. Zur Darst. von A. erfolgt zuerst Vorwäsche mit konz. H₂SO₄ zur Beseitigung der „Begleiter“ (Harzprodd.), dann in der Hauptwäsche Absorption des C₂H₄ mit H₂SO₄ (95,6%) u. 1% Ag₂SO₄ als Katalysator. Die H₂SO₄ der Vorwäsche, stark SO₂-haltig, wird zur Entfernung der harzartigen Massen verdünnt u. am wirtschaftlichsten zur Herst. von (NH₄)₂SO₄ benutzt, für die Hauptwäsche müßte sie erst noch konz. u. von SO₂ (Katalysatorgift!) befreit werden, letzteres muß auch mit dem aus der Vorwäsche kommenden Gas mittels gebranntem Kalk geschehen. Hinter der Hauptwäsche soll nur noch prakt. reines CH₄ vorhanden sein. Die gebildete (C₂H₅)₂SO₄ wird nach Abscheidung des Ag in schönen körnigen Krystallen durch Elektrolyse an Pb-Platten mit W. verd., so daß H₂SO₄ von 38,5% entsteht, der gebildete A. abgetrieben, wobei H₂SO₄ von 49,2% zurückbleibt, u. dann von 40 auf 90% rektifiziert. (Gas- u. Wasserfach **70**. 97—102.) WOLFFRAM.

W. D. Cook, *A-Kohle zur Gasolinerzeugung*. Die zur Erzeugung von A-Kohlen geeigneten Ausgangsmaterialien werden aufgeführt. — Die von einer A-Kohle zu erfüllende Leistung wird auf die Zeit bezogen, während welcher Chlorpikrindämpfe aufgenommen werden, so daß man von einer 50'- oder 60'-Kohle spricht. — Das Schema einer Absorptionsanlage (zur Gasolinerzeugung aus Erdgas oder Abgas) mit drei Einheiten wird erklärt: Während ein Absorber die Adsorption besorgt, wird der diese Phase bereits hinter sich habende unter Dampf gesetzt u. der dritte von der Phase des Verdampfens heruntergekühlt, um dann wieder der Reihenfolge nach der Adsorption zu dienen. — Das Abgas bedarf der Kühlung, bevor es in die Gasleitungen gelangt, um den Wasserdampf abzugeben. (Oil Gas Journ. **25**. No. 31. 120. 1926.) FRIEDMANN.

A. Robinson, Hale, Cheshire und **Simon-Carves, Ltd.**, Manchester, *Kohlenwäsche*. In dem Waschwasser der Kohlewäscherei wird der Schlamm durch Gewichtsseparator beim Hindurchgehen durch eine Waschbüchse (vom Luftpulsatorotyp) in leichte u. schwere Bestandteile geschieden. (E. P. **261 490** vom 1/9. 1925, ausg. 16/12. 1926.) KAUSCH.

Marie Louise Ysabel de Paniagua, Frankreich, *Briketts aus Holzkohle*. Holzkohlenpulver wird mit einem organ. Bindemittel (Teer) gemischt, vorteilhaft mit einem Bichromat versetzt, komprimiert u. bei über 350° verkohlt. (F. P. **615 149** vom 14/9. 1925, ausg. 30/12. 1926.) KAUSCH.

Carl Hilker, Mährisch Ostrau, Tschechoslowakische Republik, *Gaserzeugung aus Kohlenstaub*, bei der der Kohlenstaub im Innern eines senkrechten Schachtes herabfällt, aus dem das Gas unten abgeführt wird, dad. gek., daß die zur Vergasung erforderliche

Luft erst unten in den Schacht eingeführt wird, während der ohne erhebliche Eigengeschwindigkeit u. ohne Zuführung von Luft eingeführte Kohlenstaub den Schacht lediglich unter der Wrkg. der Schwere durchwandert u. dabei entgast wird. — 2. dad. gek., daß der (zweckmäßig in bekannter Weise mit schlackenbildenden Zuschlägen in Staubform gemischte) Kohlenstaub bei Eintritt in den Schacht durch Schleuderwrkg. über den Schachtquerschnitt verteilt u. gegen Stoßflächen geschleudert wird, welche die Eigengeschwindigkeit der Kohleteilchen aufheben. (D. R. P. 439 011 K. 24e vom 14/1. 1923, ausg. 5/1. 1927.) OELKER.

W. E. Trent, New York, *Verkohlungsprozesse*. Geformte verkohlte MM. von Brennstoff werden erst bei 450—575° F. in Ggw. von O₂ u. dann bei Luftabschluß auf 1100—1200° F. erhitzt. (E. P. 261 954 vom 8/2. 1926, ausg. 23/12. 1926.) KAUSCH.

Thermal Industrial and Chemical (T. I. C.) Research Co. Ltd., London, *Destillation von Teer*. (D. R. P. 440 098 Kl. 12r vom 30/5. 1922, ausg. 31/1. 1927. E. Prior. 7/6. 1921. — C. 1924. I. 2849.) OELKER.

Sylvain Coulier, Schaerbeek-Brüssel, *Entfernung von Schwefelwasserstoff und Cyanwasserstoff aus Destillationsgasen*. (D. R. P. 440 036 Kl. 26d vom 9/10. 1925, ausg. 26/1. 1927. Belg. Priorr. 18/10. 1924 und 17/7. 1925. — C. 1926. II. 962.) KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Fritz Winkler**, Ludwigshafen a. Rh.), *Herstellen von Wassergas in einer Schicht von feinkörnigem Brennstoff unter Aufwirbelung des Vergasungsgutes nach D. R. P. 437970*, dad. gek., daß der Dampf von oben nach unten durch die glühende Kohle geleitet wird, so daß während des Wassergasblasens keine Aufwirbelung der Kohle stattfindet. — Es wird im Gegensatz zum Verf. des Hauptpat. ein staubfreies Wassergas erhalten. (D. R. P. 438 843 Kl. 24e vom 26/7. 1924, ausg. 28/12. 1926. Zus. zu D. R. P. 437970; C. 1927. I. 1193.) OELKER.

Pierre Anne Jean Maurice Bénézet, Frankreich, *Wassergas*. Am Schluß des Betriebes von Gasöfen oder Koksöfen wird in den Herd selbst zerstäubtes W. eingeführt. (F. P. 615 465 vom 30/4. 1926, ausg. 8/1. 1927.) KAUSCH.

Standard Development Co., Delaware, übert. von: **Frank A. Howard**, Elizabeth, N. J., *Carburisiertes Wassergas und flüchtige Kohlenwasserstofftreibmittel*. Man bläst eine Kohlenmasse zur Glut an, leitet die Gase über hochadsorbierendes Material, erhitzt dieses auf 850—1000° F., bläst Dampf in die glühende Kohle u. leitet das erzeugte Wassergas über erhitzte Stoffe, führt in das erhitzte Wassergas einen schweren KW-stoff ein u. leitet dann das Gemisch von Wassergas u. Öldampf über das erhitzte Material, kühlt die erhaltenen Gase u. Dämpfe ab u. trennt das Kondensat von den übriggebliebenen Gasen. (A. P. 1 609 023 vom 24/3. 1921, ausg. 30/11. 1926.) KAUSCH.

Edward B. Parsons und **William D. Inskeep**, San Francisco und **William Hunt**, Baltimore, *Ruß aus Naturgas*. Man leitet das Naturgas durch ein Flamme u. besprüht die Verbrennungsprod. mit einer wss. Lsg. (A. P. 1 614 685 vom 19/5. 1925, ausg. 18/1. 1927.) KAUSCH.

Joseph Daniels, Essen, Ruhr, *Vorrichtung zur Destillation fester, bituminöser Stoffe*, bei der die Kohle in radialen Kammern auf dem Außenmantel einer Drehtrommel entgast wird, dad. gek., daß die Kohle vor oder bei ihrer Einführung in den Entgasungsraum in der Weise einer Verdichtung unterworfen wird, daß der Kompressionsraum während der Verdichtung durch Schieber o. dgl. gegen den Vorratsraum für Kohle abgeschlossen ist. — Es wird ein dichtes, homogenes Entgasungsprod. erhalten. (D. R. P. 440 169 Kl. 10a vom 30/6. 1925, ausg. 29/1. 1927.) OELKER.

W. E. Trent, New York, *Crack- und Schwelverfahren*. Die beim Cracken von KW-stoffölen erhaltenen Rückstände werden zum Agglomerieren von Kohle benutzt, die alsdann durch den Rest der für den Crackprozeß erzeugten Hitze carbonisiert werden. (E. P. 262 302 vom 15/2. 1926, ausg. 30/12. 1926.) OELKER.

U. S. Gasoline Manufacturing Corp., New York, V. St. A., *Spaltung von flüssigen Kohlenwasserstoffen durch Erhitzung unter Druck*. (D. R. P. 440 296 Kl. 23b vom 10/9. 1922, ausg. 2/2. 1927. — C. 1925. I. 600.) OELKER.

Standard Oil Co., Whiting, Ind., übert. von: **Benjamin B. Schneider**, Wilmette, Ill., *Überführen von Kohlenwasserstoffölen in niedriger siedende Produkte*. Man hält getrennte Einheiten aufrecht, in deren jeder das Öl durch eine Heizschlange strömend auf die Umwandlungstemp. gebracht wird; dann wird das h. Öl in eine erweiterte Kammer eingeführt, in der es auf der Umwandlungstemp. gehalten wird, bis die Umwandlung stattgefunden hat. Die dabei gleichzeitig entstehenden Dämpfe gelangen in einen vom Frischöl durchströmten Dephlegmator. (A. P. 1 609 000 vom 12/6. 1925, ausg. 30/11. 1926.) KAUSCH.

Martha E. Persch, Houston, Texas, übert. von: **John P. Persch**, Houston, Texas, *Flüssigmachen von Ölen*. Der dabei verwendete App. besteht aus einem Rührkessel mit Ölein- u. -auslaßrohren u. Rührrohren. Durch Rohre wird Luft in die Rührrohre eingeführt. (A. P. 1 611 669 vom 22/11. 1920, ausg. 21/12. 1926.) KAUSCH.

Francis M. Hess, Whiting, Ind., *Destillieren von Kohlenwasserstoffen unter Druck*. Man leitet das Rohmaterial durch eine Blase, u. unterwirft es der Hitze eines fl. Heizmittels u. hält beide außer Berührung miteinander. Die erzeugten Dämpfe aus der Blase u. der Rückstand werden in einen Dephlegmator geleitet, aus dem die nicht kondensierten Dämpfe in einen Kondensator gelangen. (A. P. 1 610 523 vom 7/6. 1922, ausg. 14/12. 1926.) KAUSCH.

Standard Development Co., Delaware, übert. von: **Daniel R. Weller** und **Louis Link**, Baton Rouge, Louisiana, *Öldestillation*. Man erhitzt Rohpetroleum, unterwirft die erhaltenen Dämpfe aufeinanderfolgenden fraktionierten Kondensationen u. führt jedes Kondensat in die Destillationsblase zurück, u. zwar ohne es mit den zur Kondensation strömenden Gasen in Berührung zu bringen. Schließlich kondensiert man die bisher noch nicht kondensierten Dämpfe. (A. P. 1 609 007 vom 12/11. 1920, ausg. 30/11. 1926.) KAUSCH.

Standard Development Do., Delaware, übert. von: **Frank Atherton Howard**, Elizabeth, N. J., *Öldestillationsverfahren*. Schwere KW-stofföle werden unter Druck bei einer Temp. nicht über der des Gasolin enthaltenden natürlichen Gases in die Dämpfe von den destillierenden Ölen eingeführt u. dann einer teilweisen Kondensation unterworfen. (A. P. 1 612 289 vom 14/2. 1921, ausg. 28/12. 1926.) KAUSCH.

Charles Walcott Stratford, San Francisco, Californien, *Raffinieren von Ölen*. Die Dest. des Öles wird derart vorgenommen, das immer eine Menge Öl in der Blase sich befindet, das Öl vom Boden abgezogen u. dadurch ein partielles Vakuum erzeugt unter dem Ölspiegel u. das abgezogene Öl in einer Vielzahl von getrennten Strömen gegen die innere erhitzte Wandung der Blase mit solcher Kraft getrieben wird, daß sich schnell bewegende Ölhäutchen an der Wandung entstehen u. eine schnelle Zirkulation des Öles erreicht wird. (A. P. 1 613 298 vom 8/9. 1925, ausg. 4/1. 1927.) KAU.

Power Specialty Co., New York, übert. von: **John Primrose**, Richmond, New York, *Entwässern von Öl (Rohpetroleum)*. Das W. enthaltende Rohöl wird unter Druck erhitzt u. dann in eine unter geringem Druck stehende Kammer geleitet, wobei das W. in dem Öl verdampft. (A. P. 1 611 370 vom 28/6. 1923, ausg. 21/12. 1926.) KAU.

Petroleum Rectifying Co., Los Angeles, Californien, übert. von: **Ford W. Harris**, Los Angeles, *Abscheiden von Wasser aus Emulsionen*. Man setzt feste Teilchen (Kieselgur) zu dem Öl u. schickt den elektr. Strom durch das Gemisch. (A. P. 1 609 546 vom 19/11. 1925, ausg. 7/12. 1926.) KAUSCH.

Wm. S. Barnickel & Co., Wester Groves, Miss., übert. von: **Melvin de Groote**, St. Louis, Miss., *Aufheben von Petroleumemulsionen*. Die Emulsion wird der Einw. eines chem. entemulgierenden Stoffes (Hydroxystearinsäure, β -Naphthol usw.) unter-

worfen u. dann elektr. entwässert. (A. P. 1 612 180 vom 29/4. 1926, ausg. 28/12. 1926.) KAUSCH.

Wm. S. Barnickel & Co., Webster Groves, Miss., übert. von: **Melvin de Groot**e, St. Louis, *Zerstören von Petroleumemulsionen*. Man führt die Emulsionen durch ein Bett kleiner Teilchen (Sand) u. entwässert sie elektr. (A. P. 1 606 699 vom 29/4. 1926, ausg. 9/11. 1926.) KAUSCH.

Philip Jacques de Kadt, Delft, *Gewinnung von Benzin, Kerosin und eventuell höheren Kohlenwasserstoffen aus rohen Erdölemulsionen des Wasser-in-Öl-Typus*. Die Erdölemulsion wird durch Zusatz geeigneter Mittel, z. B. Harzseifen, in einen Zwischenzustand übergeführt, der sich physikal. weder als eine Wasser-in-Öl-Emulsion, noch als eine Öl-in-Wasser-Emulsion charakterisieren läßt, u. alsdann ohne Abscheidung des W. der Dest. unterworfen, die sich ohne Schäumen u. Stoßen vollzieht. (Holl. P. 15 167 vom 7/4. 1924, ausg. 15/1. 1927.) OELKER.

Newton Process Mfg. Co., Fullerton, Californ., übert. von: **Julius Edward Kobernick**, Fullerton, *Apparat zum Behandeln von Kohlenwasserstoffen zwecks Gewinnung von Gasolin aus Naturgas*. Der App., der der Absorption der leichten KW-stoffe dient, besteht aus einer Kolonne mit horizontalen, eine Reihe von Mischkammern abgrenzenden Platten u. Öffnungen darin, die von einer Haube überdeckt sind, die dem Gase Zutritt gestattet, die Absorptionsfl. aber vom Zurückfließen zurückhält sobald der Gasdruck fällt. (A. P. 1 613 352 vom 1/4. 1925, ausg. 4/1. 1927.) KAU.

Walter Cornelius Harry Pataky, Haag, und **Frederik Jan Nellensteyn**, Delft, Holland, *Darstellung von Fettsäuren aus Kohlenwasserstoffen, insbesondere Paraffin*, durch Behandeln der KW-stoffe mit oxydierenden Gasen bei höheren Temp. in der fl. Phase, 1. dad. gek., daß Wasserdampf, insbesondere überhitzter Wasserdampf, in solchen Mengen u. bei solchen Temp., vorzugsweise oberhalb 160°, eingeleitet wird, daß die gebildeten Fettsäuren unter Einschluß der hochmolekularen Fettsäuren alsbald nach ihrer Entstehung aus dem Reaktionsgefäß abgetrieben werden. — 2. dad. gek., daß mit der Einleitung des Wasserdampfes erst dann begonnen wird, nachdem die Rk. in Gang gekommen ist. — Z. B. wird in auf 180—200° erwärmtes *Paraffin* unter starkem Rühren O₂ u. Wasserdampf derart eingeleitet, daß mit der Einleitung von O₂ begonnen u. nach Inangsetzung der Rk. neben dem O₂ überhitzter Wasserdampf in zur Abtreibung der gebildeten *Fettsäuren* befähigten Mengen eingeleitet wird. Nach Inangsetzung der exotherm verlaufenden Rk. wird die Außenheizung unterbrochen u. die Temp. durch die eingeleiteten Gase u. Dämpfe geregelt. Zweckmäßig wird die Temp. langsam bis zu 220° gesteigert. In der Regel beginnt die Dest. der gebildeten *Fettsäuren* bereits wenige Min. nach Inangsetzung der Rk. Das Destillat besteht aus einer wss., die *niedrigmolekularen Fettsäuren* enthaltenden Unterschicht, auf der sich die *hochmolekularen Fettsäuren* in festem Zustand fast rein weiß absetzen. Die hochmolekularen Säuren werden von der wss. Schicht getrennt u. aus dieser die niedrigmolekularen Fettsäuren gewonnen. Die Fettsäuren werden bei dem Verf. in reiner Form in ihrer Gesamtheit erhalten. Der Wasserdampf ermöglicht außerdem die Anwendung erhöhter Temp. u. damit eine erhebliche Abkürzung der Reaktionsdauer u. verhindert Explosionen (hierzu vgl. auch das Teilref. nach E. P. 239178; C. 1926. I. 3292). (D. R. P. 439 354 Kl. 12o vom 28/8. 1924, ausg. 14/1. 1927. F. P. 612 698 vom 12/3. 1926, ausg. 28/10. 1926.) SCHOTTLÄNDER.

Allgemeine Gesellschaft für Chemische Industrie m. b. H., Deutschland, *Raffinieren von Mineralölen u. dgl. mit schwefliger Säure*. Die den Extrakt in SO₂ enthaltende Lsg. wird, bevor sie in den unter Kondensatordruck arbeitenden Verdampfer eintritt, einem oder mehreren unter höherem Druck als dem Kondensatordruck arbeitenden Verdampfern zugeführt, von welchen nur der unter dem höchsten Druck arbeitende Verdampfer aus einer Wärmequelle beheizt wird, während die Heizsysteme der folgenden Verdampfer gleichzeitig als Kondensatoren für die aus dem vorhergehenden

Verdampfer entwickelten SO₂-Dämpfe dienen. — Es wird auf diese Weise eine Ersparnis an zuzuführender Wärme erzielt. (F. P. 615 553 vom 3/5. 1926, ausg. 11/1. 1927. D. Prior. 5/3. 1926.) OELKER.

Allgemeine Gesellschaft für Chemische Industrie m. b. H., Deutschland, *Vorrichtung zum kontinuierlichen Abdestillieren der schwefligen Säure aus Schwefligsäure-Öl-Gemischen*. Das in senkrechter oder nahezu senkrechter Richtung strömende Gemisch wird in einem oder mehreren nahtlosen Rohren von außen beheizt u. nach Ausströmen in einem darüberliegenden wagerechten Kessel in seine Bestandteile zerlegt. (F. P. 615 554 vom 3/5. 1926, ausg. 11/1. 1927. D. Prior. 12/4. 1926.) OELKER.

F. Hofmann und **M. Dunkel**, Breslau, *Schmier- und Transformatorenöle*. Um das Nachdunkeln u. Schlammabsetzen solcher Öle durch Polymerisation zu verhüten, wenn diese bei höherer Temp. der Luft ausgesetzt werden, fügt man ihnen organ. Verbb. zu, welche fähig sind, in das Mol. der Öle einzutreten, wie z. B. Aldehyde u. ihre Kondensationsprodd., Nitrile, Oxamide, Säuren u. ihre Derivv. (E. P. 262 107 vom 22/11. 1926, Auszug veröff. 26/1. 1927. Prior. 24/11. 1925.) OELKER.

Philip Triest Sharples, Merion (Pa.), V. St. A., *Verarbeitung von paraffinhaltigem Rohpetroleum oder von Schmieröle enthaltenden Destillationsrückständen desselben*. Es wird in bekannter Weise aus dem Rohmaterial durch eine im wesentlichen crackfreie Dest. eine Schmierölkomponeute isoliert, welche das Paraffin in einem Zustande enthält, welcher seine Abpressung vermittelt Filterpressen in einem störungsfreien Betrieb nicht zuläßt, u. führt dann die Entparaffinierung dieser Komponente so durch, daß das Öl nach Verdünnung u. langsamer Kühlung der zentrifugalen Scheidung in einer Zentrifuge mit durchlässiger Wandung unterworfen wird. (Oe. P. 105 062 vom 27/2. 1922, ausg. 27/12. 1926.) OELKER.

Karl Heinrich Wolman, Berlin-Grünwald, **Fritz Peters**, Berlin, und **Hans Pflug**, Berlin-Steglitz, *Holzkonservierungsmittel*, dad. gek., daß es aus Ölen mineral. Ursprungs besteht, in denen Komplexsalze der Weinsäure mit As u. einer organ. Base, wie des Anilins, Pyridins, Chinolins oder Strychnins, gel. sind. — Zur Lsg. des *Anilin-arsenatartrats* C₆H₅O₆As·C₆H₅NH₂, *Pyridin-arsenatartrats* C₄H₃O₆As·C₅H₅N, *Chinolin-arsenatartrats* C₄H₃O₆As·C₉H₇N oder *Strychnin-arsenatartrats* C₂₁H₂₂O₂N₂·C₄H₃O₆As, H₂O eignen sich möglichst wenig flüchtige, aus dem Holz schwer auswaschbare u. zweckmäßig schon für sich allein gegen holzzerstörende Pilze bzw. Tiere wirksame Mineralöle, Steinkohlen-, Braunkohlen-, Holzteer-, Schieferteer- oder Urteeröle, sowie Mischungen dieser Öle untereinander, soweit sie ein gutes Lösungsvermögen gegenüber den Komplexverbb. besitzen. Zu dem Konservierungsmittel kann man auch noch andere Stoffe, wie *Phenole*, *Naphthole* oder organ. Basen geben oder in den Ölen vor Zugabe der Komplexverbb. andere Verbb., wie *Cu-Oleat*, *Cu-Naphthenat*, *Pb-Oleat*, *Hg-Oleat* auflösen. Das Imprägnieren des Holzes mit den öligen Konservierungsmitteln erfolgt entweder nach dem Volltränkungsverf. oder nach einem Sparverf., z. B. nach RÜPING, oder durch Tauchen, Anstreichen oder Spritzen. Die sehr stark tox., lange wirksamen Imprägnierungsmittel eignen sich besonders zum Schutz des Holzes gegen in W. lebende Schädlinge. (D. R. P. 439 430 Kl. 38h vom 3/1. 1926, ausg. 13/1. 1927.) SCHOTTL.

Eugen Plank, Kaiserslautern, *Verfahren zur Konservierung von Holz*, dad. gek., daß zuerst Pb(NO₃)₂ ins Holz gedrückt u. mit Heizwechselstrom gekocht wird, wodurch Schutzkolloide erhalten werden, worauf unter Umschaltung durch elektr. Zerstäubung kolloidales Pb u. As hergestellt wird. — Zur Durchführung des Verf. dient ein Druckkessel, in den ein isolierender Wandbelag eingelagert ist, der sich stellenweise öffnet, um die stabförmigen Elektroden aus Pb u. As aufzunehmen u. ihre zerstäubten Teilchen durchzulassen, u. in dem durch Verwendung von Stöpselschaltung sowohl Heizstrom als auch ein Lichtbogen zwischen den Elektroden hergestellt werden kann. Das Holz wird auf einem Schlitten von prismat. Form mit starken elast. Querversteifungen in den Kessel ein- u. ausgefahren. — Z. B. wird eine ca. 10%_{ig}. Pb(NO₃)₂-

Lsg. in dem unter 2 at Druck stehenden Kessel mit weiteren 4—5 at ins Holz gedrückt u. dann bei einer 120° nicht übersteigenden Temp. u. einem Druck nicht über 10 at mit Heizwechselstrom gekocht. Nach einiger Zeit stellt man durch Entspannung wieder gewöhnlichen Druck her u. erhält dadurch die Schutzkolloide aus dem Holz. Hierauf wird ein Induktorium u. ein Unterbrecher geeigneter Größe in den Stromkreis eingeschaltet, so daß nun die Elektroden als zwei geteilte, ineinandergeschaltete Elektroden der sek. Spule aufgefaßt werden können. Durch Erhöhung der Temp. auf 100° u. des Drucks bis auf ca. 10 at wird die wirksame kolloide Schicht erzeugt, die sich an die Oberfläche des Holzes u. an die Wände seiner Capillaren anlagert, schwer auswaschbar ist u. einen wirksamen Schutz gegen die Holzzerstörer bildet. Gleichzeitig wird das Holz dabei künstlich gealtert. (D. R. P. 439 523 Kl. 38h vom 6/11. 1925, ausg. 13/1. 1927.)

SCHOTTLÄNDER.

Raymond Salisbury, Trustee, Oakland, Californ., übert. von: **George L. Fish**, Long Beach, Californ., *Flüssige Brennstoffe*. Man mischt den Brennstoff (Öl) mit einem expandierbaren Stoff (Luft) u. W. zu einer Emulsion, unterwirft letztere einem geringen Druck, emulgiert sodann das Gemisch von neuem, setzt es hohem Druck aus u. leitet es dann in eine Kammer, die unter verhältnismäßig niedrigem Drucke steht. (A. P. 1 611 429 vom 1/3. 1923, ausg. 21/12. 1926.)

KAUSCH.

Carburants Économiques, Soc. Anon, Brüssel, übert. von: **A. Laurent**, Brüssel, *Flüssige Brennstoffe* wie Petroleum oder ein anderes Mineralöl, fl. KW-stoffe, Teere, Bzl. oder andere Kohlenöle, tier. oder pflanzliche Öle u. Alkohole, gegebenenfalls mit Petroleum werden vollkommen durch Zusatz geringer Mengen von acetylen. KW-stoffen (C_nH_{2n-4}) oder Cyclohexadien-KW-stoffen verbrannt. (E. P. 261 781 vom 20/11 1926, Auszug veröff. 19/1. 1927. Prior. 21/11. 1925.)

KAUSCH.

Lester Kirschbraun, Chicago, Ill., V. St. A., *Motortreibmittel*, welches dad. erhalten wird, daß man einen brennbaren fl. KW-stoff mit W. unter Verwendung von Naphthensäure als Emulgierungsmittel emulgiert. Die Wassermenge soll zwischen 2—10% betragen. (A. P. 1 614 735 vom 26/12. 1919, ausg. 18/1. 1927.)

OELKER.

E. G. E. Meyer, *Motortreibmittel*, welches aus Mineralöl oder Teerdestillaten von einem Kp. von etwa 160° u. darüber mit einem Zusatz geringer Mengen A. u. NH₃ o. dgl. besteht. (E. P. 262 363 vom 12/6. 1925, ausg. 30/12. 1926.)

OELKER.

Lucien Picot, Frankreich (Pas-de-Calais), *Motortreibmittel*, welches aus 36,412 kg Bzn. o. dgl., 39,571 kg A., 0,0006 kg Anilinchlorhydrat u. 0,01 kg Amylacetat besteht. (F. P. 615 466 vom 30/4. 1926, ausg. 8/1. 1927.)

OELKER.

G. Socolov-Vishnevsky, Leningrad, *Rauchgasanalyse*. Bei der Rauchgasanalyse wird ein gleichmäßiger Strom des zu untersuchenden Gases dadurch erzielt, daß der Gasstrom in ein Rohr eingeführt wird, welches eine Wasserstrahlpumpe mit einem Druckausgleichsgefäß verbindet, welches zum Teil mit einer schwer flüchtigen Fl., wie Glycerin, gefüllt ist, in die ein oben u. unten offenes Rohr bis zu einer bestimmten Tiefe taucht. Bei Druckschwankungen der Wasserstrahlpumpe werden durch dieses Rohr größere oder kleinere Luftmengen angesaugt. (E. P. 262 316 vom 23/3. 1926, ausg. 30/12. 1926.)

KÜHLING.

Dorsey Hager, *Practical oil geology*; 4 th ed. New York: Mc Graw-Hill 1926. (309 S.) § 3.

XXI. Leder; Gerbstoffe.

Chemische Werke „Herkules“ G. m. b. H., Staufen i. Br. (Erfinder: **Victor Scholz**, Jauer i. Schles.), *Verfahren zum Gerben von tierischen Häuten*, 1. dad. gek., daß man die Blößen mit alkal. oder sauren, wss. Lsgg. von loharen Lederabfällen u. CH₂O behandelt. — 2. dad. gek., daß man die Blößen mit CH₂O vorgerbt u. alsdann die Nachgerbung u. Füllung des Leders in Bädern von gel. loharen Lederabfällen

bewirkt, wobei den Lederlsgg. noch konservierende Stoffe, wie Phenol oder Anilinöl, zugesetzt werden können. — Z. B. werden *lohgare Lederabfälle* unter Zusatz von 5% NaOH, NH₃, Na₂CO₃, NaHSO₃ oder Na₂B₄O₇ in W. gel., filtriert, die braune Lsg. auf 5—10% Trockensubstanz verd., gegebenenfalls 2% Anilinöl zugegeben, mit 1/2% CH₂O versetzt u. die zu gerbenden Häute eingebracht, die nach 5—10 Tagen durchgegerbt sind. — Oder man gerbt Hautblöße in 0,5—1%ig. CH₂O-Lsg. 2 Tage vor u. bringt sie dann 3 Tage in eine Lsg. der *lohgaren Lederabfälle*. — Bringt man die Haut 1—3 Tage in eine 2%ig. Lsg. von in W. gel. *Anilinöl* u. alsdann in 0,5—1,0%ig. von wss. CH₂O während 1—3 Tagen, so entsteht zunächst ein schneeweißes, ohne Fettung ziemlich leer zusammentrocknendes *Leder*. Dieses gibt beim Nachbehandeln mit einer Lsg. *lohgaren Lederabfälle* von 10% Trockensubstanz während 2—5 Tagen ein durch u. durch braun gefärbtes, nach dem Trocknen voll u. porös bleibendes, festes, dem lohgaren ähnliches *Leder*. (D. R. P. 439 551 Kl. 28a vom 5/9. 1922, ausg. 15/1. 1927.) SCHOTTL.

Plausons Forschungsinstitut G. m. b. H., Hamburg, *Verfahren zum Gerben*, 1. dad. gek., daß vorgemahlene, gerbstoffhaltige Prodd. mit W., gegebenenfalls unter Zusatz von dispersionsbeschleunigenden Mitteln, unmittelbar oder nach Zugabe anderer die Gerbung beschleunigender oder das Leder verbessernder Mittel in Kolloidmühlen oder ähnlich wirkenden Vorr. bearbeitet u. die Mischung ohne vorherige Ausscheidung der festen Stoffe als Gerbbrühe verwendet wird. — 2. dad. gek., daß Cr- oder SiO₂-Verbb. oder diese Verbb. enthaltende Stoffe beim Dispergieren zugefügt u. nach 1. in möglichst feiner Verteilung dispergiert werden u. dann eine solche Mischung unmittelbar ohne Ausscheidung irgendwelcher Bestandteile für Gerbezwecke verwendet wird. — 3. dad. gek., daß gleichzeitig mit der Zerteilung des Gerbstoffträgers nach 1. geeignete Fette oder Öle usw. mitbearbeitet werden u. die erzeugte Emulsion ohne Ausscheidung irgendwelcher Bestandteile für Gerbezwecke verwendet wird. — Es kann so in wesentlich kürzerer Zeit ein homogeneres u. wasserfesteres Leder erhalten werden als nach dem üblichen Extraktgerbverf. (hierzu vgl. auch HUTCHINGS LTD. u. MORRISON, D. R. P. 429 180 u. E. P. 219 347; C. 1926. II. 1228). Z. B. wird *Quebrachholz* mit W. auf Kolloidmühlen PLAUSON oder Schlagmühlen möglichst fein gemahlen. In dieser das Quebrachholz in gelartigen Flocken enthaltenden Brühe wird die *Haut*, je nach Dicke 2—3 Wochen lang gegerbt. Man erhält in dieser Zeit ein gutes, poröses, durchgegerbtes *Leder*, während nach der alten Methode die Gerbung bei derselben Güte des Leders mindestens 5—6 Wochen dauern würde. Durch Zusatz von neuem Pulver u. nochmaliges Kolloidisieren kann die Wrkg. der gebrauchten Brühe auf gleicher Höhe gehalten werden. Haben sich zu viele gerbstofffreie Holzreste angesammelt, so werden diese durch die Zentrifuge ausgeschleudert u. die Fl. mit neuen Mengen vorgemahlener Gerbstoffträger in Kolloidmühlen oder ähnlich wirkenden Vorr. bearbeitet. Die *Gerbholzreste* lassen sich unmittelbar zur Herst. von *Pack-* oder *Dachpappe* verwenden. — Die wie oben erhaltene, *gelartige Quebrachholzvermahlung* kann auch mit *Kaolin* oder *Kieselgur* in der Kolloidmühle nochmals einige Minn. bearbeitet u. ohne weiteres für *Gerbezwecke* verwendet werden. Setzt man während des Dispergierens noch *Lederfett* zu, so kann neben den Gerbstoffen der Hautblöße auch gleichzeitig Fett einverleibt u. eine gute Biegsamkeit des *Leders* erzielt werden. Statt der H₂SiO₃ oder ihrer Verbb. lassen sich auch *Cr-Verbb.* allein oder mit-SO₂ oder anderen geeigneten Gerbmitteln, sowie Eiweißstoffen zusammen verwenden u. so verschiedene Gerbwkkg. erzielen. (D. R. P. 440 037 Kl. 28a vom 31/1. 1924, ausg. 28/1. 1927.) SCHOTTLÄNDER.

Sigismund Schapringer, Osijek, Jugoslawien, *Verfahren zum Gerben tierischer Häute*, 1. dad. gek., daß man die Hautblößen mit verd. Lsgg. von organ. Nichtgerbstoffen oder schwachen Gerbstoffen, wie Gallussäure oder Tannin, kurze Zeit vorbehandelt u. alsdann mit starken vegetabil. Gerbextraktlsgg. einige Stdn. nachgerbt. — 2. dad. gek., daß man die Blößen mit einer Mischung von verd. Lsgg. von Nicht-

gerbstoffen oder schwachen Gerbstoffen mit Gerbextrakten kurze Zeit vorbehandelt u. alsdann mit starken Extrakten einige Stdn. nachgerbt. — Zu der Vorbehandlung der Hautblößen eignen sich mehrwertige Phenole, wie *Brenzcatechin*, *Resorcin*, *Hydrochinon*, *Pyrogallol*, *Phloroglucin*, Dioxysäuren, wie *Protocatechusäure*, Trioxysäuren, wie *Gallussäure*, *Kino-*, *Catechu-*, *Moringa*, *Kaffee-*, *Eichengerbsäure*, *Chinagerbsäure*, *Tannin*, *Catechine*, *Naphthole* oder *Chinone*. Bei der Nachgerbung mit starken vegetabil. Gerbextrakten erhält man unter bedeutender Verkürzung der Gerbdauer (in ca. 60 Stdn. ist die schwerste Haut durchgerbt), sowie unter Vermeidung der Totgerbung u. ohne Narbenziehung ein gutes, brauchbares, *lohgares Leder*. Eine noch raschere Gerbung erfolgt nach der Vorbehandlung der Haut mit Mischungen aus den erwähnten Nichtgerbstoffen u. soviel der Gerbextraktlsgg., daß noch kein Nd. entstehen kann. Z. B. wird die *Hautblöße* mit einer wss. Lsg. von *Gallussäure* 1—2 Stdn. im Gerbfaß oder im Haspelgeschirr behandelt. Dann gibt man ein Gemisch von *Kastaniextrakt*, *Eichenextrakt* u. *sulfierter Quebrachoeextraktlsg.* hinzu, bis die Lsg. eine Stärke von 10⁰ Bé. erreicht, u. gerbt damit zu Ende, was in spätestens 40—50 Stdn. der Fall ist. Das Leder wird hierauf in üblicher Weise auf *Sohlenleder* verarbeitet. — Weitere Beispiele betreffen die Gerbung von Hautblößen erst mit: einer wss. *Tanninlsg.* u. dann mit einer Lsg. von *Kastanien-* u. *Mimosaeextrakt* 8⁰ Bé, — mit: einer in W. gel. Mischung von *Gallussäure* u. *Tannin*, sowie 0,1⁰/₁₀g. *Kastanien-* u. anderem *Extrakt* u. weitere Nachbehandlung wie oben, — Vorbehandlung mit: einer wss. Suspension von α - oder β -*Naphthol*, mit oder ohne Zusatz von etwas Na₂CO₃, — sowie mit: einer wss. Lsg. von *Hydrochinon*. (D. R. P. 439 521 Kl. 28a vom 16/7. 1925, ausg. 18/1. 1927.)

SCHOTTLÄNDER.

Société Française pour l'Exploitation de la Faune Océanique (Erfinder: **Alfred Ehrenreich**), Paris, *Herstellung von Haifischleder*. Zur Vermeidung der Zerstückelung der für die Gerbung am besten geeigneten Teile der Haifischhaut wird diese vor dem Abziehen des Fisches nicht auf der Bauchseite, sondern auf der Rücken- seite aufgeschnitten. (F. P. 598 239 vom 15/5. 1925, ausg. 9/12. 1925.) SCHOTTL.

Fernand Charles Octave Picard, Paris, *Verfahren zur Gewinnung von vegetabilischen Gerbstoffen*. Der möglichst fein geraspelte gerbstoffhaltige Rohstoff (Rinde oder Holz) wird zunächst mit Ä. ausgezogen, bis keine Gerbsäure mehr gel. wird; der Ä. wird verdampft u. kann von neuem benutzt werden. Darauf wird die breiige M. mit sd. W. ausgezogen u. die wss. Lsg. zur Trockne verdampft. Die Ausbeute an Gerbstoff wird so um ca. 14⁰/₁₀ erhöht. (E. P. 590 578 vom 18/12. 1924, ausg. 19/6. 1925.) SCHO.

XXIV. Photographie.

A. Lumière, L. Lumière und **A. Seyewetz**, *Über die Absorption der Luftfeuchtigkeit durch die wasserfreien, in der Photographie benutzten Natriumsalze*. (Bull. Soc. franç. Photographie [3] 13. 309—11. — C. 1927. I. 969.) LESZYNSKI.

André Bourgain, *Die photographischen Platten. Die letzten Fabrikationsfortschritte. Präparation der Bromsilber-Gelatine-Emulsionen*. Kurze, allgemeinverständliche Darst. der Fabrikation von *Bromsilber-Gelatine-Emulsionen*, der Rolle der Korngröße u. Schwefelkeime u. der Fortschritte in der opt. Sensibilisation. (La Nature 1927. 67—72.) LESZYNSKI.

Demichel, *Neue Anwendungen des „Elka“-Papiers in photomechanischen Verfahren*. Das „Elka“-Verf. gestattet die Übertragung der direkten Aufnahmen auf Metall u. bedeutet einen wesentlichen Fortschritt für den photomechan. Druck. (Bull. Soc. franç. Photographie [3] 13. 314—16.) LESZYNSKI.

H. J. Mallabar, *Eine neue photographische Doppelemulsion*. Vf. beschreibt die Herst. einer *Hydroxylaminchloridhaltigen* Emulsion für *photograph. Papiere*. Das Papier kann sowohl als Gaslicht-, wie auch Auskopierpapier verwendet werden. Im

ersten Falle dient eine Na_2CO_3 -Lsg. als Entwickler, während im zweiten Falle das Bild in der üblichen Weise getont u. fixiert wird. (Brit. Journ. Photography 74. 29—30.) RÖLL.

A. Lumière, L. Lumière und A. Seyewetz, *Über die Unterschiede im Reduktionsvermögen des Metochinons und einer Mischung des Methylparaminophenolsulfats und Hydrochinons*. (Bull. Soc. franç. Photographie [3] 13. 312—14. — C. 1927. I. 555.) LE.

A. Lumière, L. Lumière und A. Seyewetz, *Über den Chemismus des Beizens der Silberbilder durch Kupferrhodanid*. (Bull. Soc. franç. Photographie [3] 13. 305—09. — C. 1926. II. 2956.) LESZYNSKI.

E. B. Eldridge und J. A. Haeseler, Oxford, *Photomechanisches Verfahren*. Zur Entw. des Abzuges von Silberbildern wird eine Entwicklerlsg., z. B. von Amidol, verwendet, welche etwa auf das 12—20-fache der üblichen Stärke verdünnt ist. Der Abzug wird mit einem Bade von CuSO_4 oder CuCl_2 oder NaCl , KBr , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ u. CrO_3 gehärtet. (E. P. 262 531 vom 15/9. 1925, ausg. 6/1. 1927.) KÜHLING.

Gabriel Rousseau, Frankreich, *Photographisches Verfahren*. Von 3 übereinander liegenden Filmen trägt der obere eine normale, der nächste eine grün- u. gelbsensibilisierte, der letzte eine rotsensibilisierte Emulsion. Zwischen dem ersten u. zweiten Film kann eine dünne Auraminschicht, zwischen dem zweiten u. dritten eine Fuchsinsschicht angeordnet werden. Es wird mit den 3 Filmen wie mit einer gewöhnlichen photographischen Platte gearbeitet. (F. P. 608 391 vom 24/12. 1925, ausg. 26/7. 1926, vgl. auch C. 1926. I. 559.) KÜHLING.

Yves Marc Letort und René Charles François Borde, Frankreich, *Photographisches Verfahren und photographische Papiere*. Phosphoreszierende Stoffe werden auf der Oberfläche der lichtempfindlichen Schicht angeordnet oder dieser beigemischt. Das Verf. soll Abkürzung der Belichtungsdauer bewirken. — Photograph. Papiere werden zunächst mit einer phosphoreszierenden Salzsäure u. dann mit der lichtempfindlichen Schicht bedeckt. Die mittels dieser Papiere hergestellten Kopien leuchten im Dunkeln. (F. PP. 611 670 u. 611 672 vom 9/2. 1926, ausg. 8/10. 1926.) KÜHLING.

Emil Devienne, Lyon, *Tönen photographischer Auskopierpapiere*. (D. R. P. 436 960 Kl. 57 b vom 8/8. 1925, ausg. 10/11. 1926. — C. 1927. I. 971.) KÜHLING.

Soc. an. Co. d'Exploitation des Procédés de Photographie en Couleurs L. Dufay und L. Dufay, Versailles, *Schirme für Farbenphotographie*. Ein zweckmäßig mit A. oder Aceton vorbehandelter, z. B. aus Celluloid bestehender Film wird schwach gefärbt u. dann einerseits mit einem stärker gefärbten, z. B. aus Gelatine bestehenden Film belegt, von dem aus Farbstoff in den Celluloidfilm dringt. Die andere Seite des Celluloidfilms wird mit einer lichtempfindlichen Schicht bedeckt. (E. P. 262 386 vom 28/7. 1926, Auszug veröff. 26/1. 1927. Prior. 4/12. 1925.) KÜHLING.

Yves Marc Letort und François Charles René Borde, Frankreich, *Farbenphotographische Verfahren*. Bromsilbergelatine wird in Anteilen mittels Farbstoffe, welche im Entwicklungsbade beständig sind, orange, grün u. rotviolett gefärbt, die Massen sehr fein gepulvert, die Pulver innig gemischt u. die Mischung auf den Trägern (Glasplatten) befestigt. Geeignete Stoffe werden mit Diazoverbb., welche sich im Licht blau, grün bzw. rotviolett färben u. mit lichtbeständigen orange, grünen bzw. rotvioletten Farbstoffen beladen u. die Massen fein gepulvert oder es werden die genannten Diazoverbb. enthaltende Pulver in die lichtbeständigen Farbstoffe eingehüllt. — Gelatine wird teilweise rotviolett, grün bzw. orange gefärbt, gepulvert, gemischt, die Mischung auf Papier befestigt u. mittels Bichromat sensibilisiert. (F. P. 611 671 vom 9/2. 1926, ausg. 8/10. 1926.) KÜHLING.