

Chemisches Zentralblatt.

1927 Band I.

Nr. 18.

4. Mai.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

W. Flörke, *Einfache Versuche zur Polymorphie*. Vf. beschreibt Versuchsanordnungen, die es ermöglichen, die Umwandlung des rhomb. S in monoklinen u. umgekehrt, sowie die des NH_4NO_3 u. des KNO_3 in ihre verschiedenen polymorphen Zustände beim Abkühlen der geschmolzenen Salze durch die Änderung der D. oder u. Mkr. durch die der Krystallform zu demonstrieren. Im letzten Fall bedient er sich eines leicht herstellbaren Mikroskopheiztisches. (Ztschr. physikal. chem. Unterr. 40. 71—75. Gießen.) BÖTTGER.

Wilhelm Charbonnier, *Das optische Analogon zur Methode des Drehkrystalls in der Röntgenspektroskopie*. Das opt. Analogon zu den Netzebenen der Krystalle, an denen bei der Röntgenspektroskopie die Reflexion erfolgt, bilden die Knotenebenen der stehenden Lichtwellen, die von LIPPMANN zur Herst. farbiger Photographien benutzt worden sind. Vf. beschreibt ein einfaches Verf. zu ihrer Herst. u. ihrer Verwendung für Demonstrationszwecke auf Grund der Vorschläge von O. WIENER. (Ztschr. physikal. chem. Unterr. 40. 76—77. Hamburg, Univ.) BÖTTGER.

Bertil Englund, *Eine Methode zur Konstruktion von Neutralisationskurven*. Es werden Gleichungen für eine rationell gewählte Neutralisationskurve in allgemeiner Form aufgestellt, mathemat. analysiert u. durch verwickelte Kurven graph. dargestellt. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 158. 359—69. 1926.) KANGRO.

Walter Jaekel, *Metall-Einkrystalle*. Kurze Übersicht über Entstehung u. Eig. (Umschau 31. 291—93.) BEHRLE.

Cecil H. Desch, *Das Wachsen metallischer Krystalle*. Zusammenfassung. (Mining and Metallurgy 8. 128—29. Sheffield, Univ.) WILKE.

George Satchard, *Die Wechselwirkung zwischen Elektrolyten und Nichteurolyten*. (Vgl. S. 1417.) Bei der Wechselwrkg. zwischen Elektrolyten u. Nichteurolyten müssen wie bei der Wechselwrkg. zwischen Ionen elektrostat. Kräfte berücksichtigt werden. Diese führen zu einem Effekt auf die freie Energie des Systems, der der Ionenkonz. proportional ist u. außer von der Valenz des Ions von einer spezif. Eigenschaft des Ions, dem Äquivalentradius u. einer spezif. Eigenschaft des Nichteurolyten, der molaren Depression der DE. abhängt. Die vom Vf. abgeleiteten Gleichungen geben die Eig. der Systeme $\text{NaCl}-\text{A}-\text{W}$. u. $\text{KCl}-\text{A}-\text{W}$. gut wieder; im System $\text{HCl}-\text{A}-\text{W}$. muß außer den elektrostat. Kräften die Hydratation des H^+ -Ions, im System $\text{HCl}-\text{W}$.—Rohrzucker die Hydratbdg. des Rohrzuckers in Betracht gezogen werden. Die Folgerung der Theorie des Vf., daß der Logarithmus der Löslichkeit eines Nichteurolyten, als Molbruch ausgedrückt, eine lineare Funktion der Ionenstärke in sehr verd. Lsgg. ist, gilt annähernd für die Löslichkeit von Äthylacetat in W. bei Ggw. von NaCl , NaBr u. NaJ , in Rohrzuckerlsgg. u. für die Löslichkeit von Eialbumin u. Pseudoglobulin in $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lsgg. u. zwar bis zu hohen Salzkonz., wahrscheinlich infolge Kompensation verschiedener störender Faktoren. Berechnung des Ionenradius b für Gefrierpunktmessungen an Gemischen $\text{NaCl}-\text{A}-\text{W}$. gibt bis zu $\frac{1}{2}$ -mol. Salzkonz. u. 1-mol. A.-Konz. konstante Werte. Vergleich der nach verschiedenen Methoden u. in verschiedenen Systemen gefundenen Ionengrößen liefert vernünftige u. untereinander übereinstimmende Werte. Die durch die Gleichung $1/D = 1/D_0 (1 + \beta n_2/w_1 n_1)$ definierte Konstante β (D u. $D_0 = \text{DE}$.

der Lsg. bzw. des reinen Lösungsm., n_1 u. n_2 = Zahl der Mole des Lösungsm. bzw. des Nichtelektrolyten, w_1 = Mol.-Gew./1000 des Lösungsm.), auf H_2 als Einheit bezogen, ist für Harnstoff negativ; wenn für gleiche Voll. verglichen wird, liegen Ei-albumin u. Globulin zwischen Harnstoff u. Rohrzucker. (Chem. Reviews 3. 383—401. Cambridge [Mass.], Massachusetts Inst. of Techn.)

KRÜGER.

Victor K. La Mer und **T. H. Gronwall**, *Die partiellen Molarvolumina des Wassers und des Salzes in Lösungen der Alkalihalogenide*. Mit Hilfe zweier empir. gefundener Formeln gelang es Vff., aus den D.-Messungen von BAXTER u. WALLACE (Journ. Amer. chem. Soc. 38. 70; C. 1916. I. 732) die Koeffizienten der Molarvoll. des W. u. der 15 Alkalihalogenide zu berechnen u. graph. darzustellen. Zur Berechnung wurden die Temp. 0° , 25° u. $50,04^\circ$ gewählt. Die Fehlermöglichkeiten bei den früheren Bestst. wurden genau diskutiert u. aus zuverlässigen Daten die neuen Werte für \bar{V} KCl bei 0° zu 24,45, bei 25° zu 27,55, u. bei $50,04^\circ$ zu 27,32, für RbCl bei 0° zu 28,87, für CsJ bei 0° zu 53,43 ermittelt. Zum Schluß der Arbeit werden die Schwierigkeiten dargelegt, die darin bestehen, daß zwei entgegengesetzte Faktoren berücksichtigt werden müssen, u. zwar das wahre Ionenvolumen u. die Kompression des Lösungsm. auf das Ion, was gewöhnlich als Elektrostiktion bezeichnet wird. Darunter wird die Anhäufung von z. B. Wassermoll. verstanden, die durch die Anziehungskraft des elektr. Feldes, welches von den Ionen hervorgerufen wird, in der unmittelbaren Nachbarschaft der Ionen entsteht. Im Anschluß an diese Betrachtungen wird die Arbeit von WEBB (vgl. S. 686) besprochen in bezug auf die eigenen Befunde u. die Abhängigkeit von der Temp. Die Lage des NH_4 -Ions in der Alkaliserie wird auf Grund der partiellen Molarvolumina interpretiert. (Journ. physical Chem. 31. 393—406. New York, N. Y.)

HAASE.

I. Baschilow, *Eine beschleunigte Methode der Erforschung von Salzgleichgewichten in Lösungen*. Hat man mit leicht krystallisierenden Substanzen zu tun, so kann ihre Löslichkeit in binären Lösungsmm. auf einfache Weise bestimmt werden, indem man die Substanz im besser lösenden Medium auflöst u. mit dem anderen bis zur ersten Krystallausscheidung titriert. So konnte Vf. z. B. die Löslichkeit von $BaCl_2$ in $HCl-H_2O$ -Gemischen bestimmen, die sich in Übereinstimmung mit älteren Angaben erwies. Keine Vergleichsmessungen liegen für die Löslichkeit von $BaCl_2$ [wohl Dihydrat (Ref.)] in $AlCl_3$ -Lsgg. Bei 22° enthalten 1000 ccm W.:

| | | | | | | | |
|---------------|------|-------|-------|-------|-------|------|------|
| $BaCl_2$ in g | 242 | 196,5 | 164,5 | 141,5 | 124,0 | 98,5 | 75,5 |
| $AlCl_3$ „ „ | 71,2 | 100 | 120 | 136 | 148 | 169 | 190 |

(Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal Chimitscheskoi Promyschlennosti.] 3. 1212—15. 1926.)

BIKERMANN.

A. Baird Hastings, **Cecil D. Murray** und **Julius Sendroy jr.**, *Studien über die Löslichkeit von Kalksalzen. I. Die Löslichkeit von Calciumcarbonat in Salzlösungen und biologischen Flüssigkeiten*. Es ist das stöchiometr. Löslichkeitsprod. von $CaCO_3$:

$$p K_{s.p.} CaCO_3 = 8,58 - \frac{4,94 \sqrt{\mu}}{1 + 1,61 \sqrt{\mu}} \cdot \mu = \text{ionaler Gehalt. Der Aktivitätskoeffizient}$$

$$\text{von } Ca^{++}\text{-Ionen ist danach: } p_7 Ca^{++} = \frac{4,94 \sqrt{\mu}}{1 + 1,61 \sqrt{\mu}} - 1,6 \sqrt{\mu}. \text{ — Phosphat ent-}$$

haltende Lsgg. von $CaCO_3$ im Gleichgewicht sind mit $CaCO_3$ übersätt. — Die Löslichkeit von $CaCO_3$ in Lsgg. von Natriumcitrat wechselt mit $p_{\alpha H^+}$ u. der Konz. des Citrats. Es scheint ein schwach ionisiertes Ca-Citratprod. vorzuliegen. — Im Serum ist die Löslichkeit von $CaCO_3 = 10^{-6,4}$, in entsprechenden Lsgg. von Salzen $10^{-7,4}$. Der Wert bleibt gleich nach 22 Stdn. langer Sättigung g des Serums mit $CaCO_3$. — $CaCO_3$ löst sich nicht in Oxalats Serum mit wenig Ca. Es fällt nicht aus in Serum, dessen Ca-Konz. durch Zusatz von $CaCl_2$ stark gesteigert ist. — Weiter wurde der Einfluß wechselnden Gehalts von anorgan. P, von $p_{\alpha H^+}$, von Konz. der Serumeiweißstoffe auf das Prod.

$p([\text{Ca}] \times [\text{CO}_3'])$ ermittelt. — *Parathyreoidhormon* verändert in Salzlsgg. die Löslichkeit von CaCO_3 . Das Serum von Hunden ohne die Nebenschilddrüsen kann nicht soviel Ca in Lsg. halten wie n. Serum. (Journ. biol. Chemistry **71**. 723—81. New York, ROCKEFELLER Hosp.) F. MÜLLER.

Julius Sendroy jr. und Baird Hastings, *Studien über die Löslichkeit von Kalksalzen*. II. Die Löslichkeit von tertiärem Calciumphosphat in Salzlösungen und biologischen Flüssigkeiten. (I. vgl. vorst. Ref.) Bei 18° ist die erste Dissoziationskonstante der Phosphorsäure bezogen auf den Ionengehalt μ : $pK_1' = 2,11 - 0,5\sqrt{\mu}$. Bei 38° wurde die entsprechende Beziehung für die zweite Dissoziationskonstante gefunden zu $pK_2' = 7,15 - 1,25\sqrt{\mu}$, die dritte Dissoziationskonstante bei 38° zu $pK_3' = 12,66 - 2,25\sqrt{\mu}$. — Wenn $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ zu Serum getan wird, fällt CaCO_3 schnell aus. (Journ. biol. Chemistry **71**. 783—96. New York, ROCKEFELLER Hosp.) F. MÜLLER.

Julius Sendroy jr. und Baird Hastings, *Studien über die Löslichkeit von Kalksalzen*. III. Die Löslichkeit von Calciumcarbonat und tertiärem Calciumphosphat unter verschiedenen Bedingungen. (II. vgl. vorst. Ref.) Bei 38° war:

$$pK'_{s.p.} \text{CaCO}_3 = 8,58 - \frac{4,94\sqrt{\mu}}{1 + 1,85\sqrt{\mu}} \quad \text{u.} \quad pK'_{s.p.} \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 = 30,95 - \frac{17,40\sqrt{\mu}}{1 + 1,48\sqrt{\mu}}$$

Die Verhältnisse in Systemen mit CaCO_3 u. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ im Gleichgewicht entsprechend der Theorie von DEBYE-HÜCKEL für starke Elektrolyte. — Die Löslichkeit von Knochen in Salzlsgg. unter verschiedenen Bedingungen ist gleich der von CaCO_3 u. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. — Die Löslichkeit dieser Salze in Serum ist bei Anwesenheit von roten Blutkörperchen die gleiche. Sie wechselt proportional der Serumkonz. — Best. dieser Salze im n. u. patholog. menschlichen Blut führt zu dem Schluß, daß eine Ca-Übersättigung nicht vorliegt. Ca ist im Serum in abnormen Mengen gebunden an Stoffe, die es unionisiert in Lsg. halten. (Journ. biol. Chemistry **71**. 797—846. New York, ROCKEFELLER Hosp.) F. MÜLLER.

J. Ssyркин, *Katalyse*. Fortsetzung von S. 782. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal Chimitscheskoi Promyslennosti.] **3**. 1116—19. 1197—200. 1926.) BKM.

Felix Hebler, *Trockenstoffe als Katalysatoren*. Nach einem Überblick über die Arbeiten über die Oxydation von KW-stoffen mit Oxydationsmitteln u. mit O bei Ggw. von Katalysatoren bespricht Vf. die Arbeiten von UBBELOHDE u. EISENSTEIN (Mitt. aus d. Deutsch. Forschungsinst. für Textilstoffe in Karlsruhe **1918**. Heft 4; C. **1920**. II. 22) u. FRANK (Chem.-Ztg. **44**. 309; C. **1920**. II. 781). Eigene Verss. zeigen, daß die als Trockenstoffe bekannten Metallseifen als Katalysatoren zur Oxydation von Paraffinen geeignet sind, daß sie sich aber in bezug auf ihre Wrkg. anders verhalten, als beim Trockenprozeß fetter Öle. (Farben-Ztg. **32**. 1192—94. Hannover.) BRAUNS.

Th. Sabalitschka und W. Moses, *Einfluß des Adsorptionsvermögens des Trägers auf die katalytische Aktivität von Metallträgerkatalysatoren*. Zur Unters. der Beziehung zwischen Adsorptionsaktivität u. katalyt. Aktivität sind Verss. über die katalyt. Vereinigung zweier Stoffe geeignet, da hier die Adsorption der beiden Komponenten getrennt von der katalyt. Rk. gemessen werden kann. Vf. untersuchen die Hydrierung von Maleinsäure, Fumarsäure u. zimtsaurem Na in Ggw. von auf den unten angeführten Trägersubstanzen niedergeschlagenem Pd. Die Katalysatoren wurden unter verschiedenen Bedingungen durch Red. von $\text{Pd}(\text{OH})_2$ u. PdCl_2 gewonnen. Die Adsorptionsaktivität gegen H_2 war nicht eindeutig bestimmbar, da sich infolge des mehr oder minder akt. Zustandes des Pd keine konstanten Werte ergaben. Die Adsorptionsaktivität der palladinierten Trägersubstanzen gegenüber den zu hydrierenden Verbb. war stets gleich oder nur wenig geringer als die der Trägersubstanzen für sich. Die Reihenfolge der Wirksamkeit der einzelnen Katalysatoren ist fast stets für alle

drei Adsorbenden dieselbe, nämlich: *Blutkohle* > *Buchenkohle* > *Schwammkohle* > *Knochenkohle* > *Zuckerkohle* > $\text{BaSO}_4 = \text{Kieselgur}$; die Reihenfolge ist für die Adsorbenden: *Fumarsäure* > *Maleinsäure* > *zimtsaures Na.* Zur Best. der katalyt. Aktivität wurde die Zeit gemessen, innerhalb welcher $\frac{2}{3}$ der zur vollkommenen Hydrierung benötigten H_2 -Mengen angelagert waren. Ohne Pd waren die Träger nicht merklich befähigt, die Rk. zu katalysieren. Die katalyt. Aktivität nimmt bei frisch bereiteten Katalysatoren gegen alle drei zu hydrierenden Verb. gleichmäßig ab in der Reihenfolge: *Blutkohle* > *Schwammkohle* > *Buchenkohle* > *Knochenkohle* > *Zuckerkohle* > $\text{BaSO}_4 = \text{Kieselgur} = \text{Pd}$ ohne Träger. Die katalyt. Aktivität ist abhängig von der Art der Beladung desselben Trägers mit derselben Pd-Menge. Durch Erhitzen im Hochvakuum u. Sättigen mit H_2 wird die katalyt. Aktivität beträchtlich herabgesetzt; in diesem Falle bewirkte nachträgliche Behandlung mit O_2 keine Reaktivierung. Die unter den Bedingungen der Hydrierung gemessenen Adsorptionsvermögen der Katalysatoren für H_2 sind von der Art der Trägersubstanzen abhängig, kaum von der Art der Beladung mit Pd; die Pd-freien Träger adsorbieren unter diesen Bedingungen keine meßbaren H_2 -Mengen. Die Wirksamkeit der Katalysatoren hängt wesentlich davon ab, wie weit die zu reduzierende Pd-Verb. vor der Red. von der Trägersubstanz adsorbiert war. Die Wirksamkeit der BaSO_4 -Pd-Katalysatoren hängt vom Verteilungsgrad des Pd ab. Der Einfluß des Fl.-Vol., in dem der Katalysator während der Hydrierung verteilt ist, beeinflußt die katalyt. Aktivität verschiedener Katalysatoren verschieden u. entgegengesetzt. Eine Diskussion des Versuchsmaterials ergibt, daß unter den vorliegenden Versuchsbedingungen eine direkte Proportionalität zwischen Adsorptionsvermögen u. katalyt. Aktivität nicht besteht. Die katalyt. Aktivität ist größenmäßig abhängig von der Verteilung des Pd auf dem Träger u. im Reaktionsgemisch. Die Verteilung auf dem Träger ist ihrerseits größenmäßig abhängig vom Adsorptionsvermögen des Trägers für die der Red. unterworfenen Pd-Verb., woraus sich eine indirekte Abhängigkeit der katalyt. Aktivität vom Adsorptionsvermögen des Trägers ergibt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**. 786—804. Berlin, Pharmazeut. Inst. d. Univ.)

LESZYNSKI.

A₁. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

Werner Heisenberg, *Mehrkörperprobleme und Resonanz in der Quantenmechanik*. II. (I. vgl. S. 20.) Vf. gibt eine Anwendung der Gesetze der *Quantenmechanik* auf Atome mit mehreren Elektronen u. auf die Theorie der Bandenspektren. Eine Unters. des Resonanzeffekts führt zu einer Deutung der bekannten Intensitätsanomalien in gewissen Rotationsbanden. Die Rechnungen können auf Grund der bisher üblichen Formen der Quantenmechanik (Matrizen bzw. Wellen im Phasenraum) durchgeführt werden, die formalen Zusammenhänge erhalten aber durch die DIRAC-JORDANSche Fassung eine mehr allgemeine u. symmetr. Darst. (Ztschr. Physik **41**. 239—67. Kopenhagen, Inst. f. theor. Physik.)

LESZYNSKI.

Hans Reichenbach, *Ein neues Atommodell*. Kurze Darlegung der von HEISENBERG bzw. SCHRÖDINGER entwickelten Vorstellungen über den Atombau, wonach das Atom als elektr. Feld aufgefaßt sind, in dem das BOHR-RUTHERFORDSche Planetenmodell einen Grenzfall darstellt. (Umschau **31**. 281—84.)

BEHRLE.

A. Miethe und H. Stammreich, *Bildung von Gold aus Quecksilber*. (Vgl. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **150**. 350; C. **1926**. I. 2073 u. frühere Arbeiten.) Die Vff. geben eine ausführliche Beschreibung ihrer zahlreichen Vers., *Gold* aus *Quecksilber* zu bilden, mit Zahlenangaben u. Zeichnungen der App. Die weitaus größte Zahl der unter den verschiedensten Bedingungen ausgeführten Vers. verlief negativ. Vff. beobachteten jedoch eine Abhängigkeit der Ergebnisse von den Entladungsbedingungen u. erblicken darin einen Beweis für die Elementumwandlung. Am Schluß der Arbeit diskutieren

die Vff. die negativ verlaufenen Verss. anderer Autoren. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **158**, 185—243. 1926. Berlin, Techn. Hochsch.) E. JOSEPHY.

Maurice L. Huggins, *Atomradien*. II. (I. vgl. Physical. Rev. [2] **19**, 346; C. **1923**. III. 1193.) Röntgenstrahlendaten zeigen, daß die bei der Berechnung von Atomradien häufig gemachten Annahmen, 1. daß die Entfernung zwischen den Mittelpunkten benachbarter Atome gleich der Summe der beiden Atomradien ist, u. 2. daß die Radien von Atomen desselben Elementes in verschiedenen Krystallen gleich sind, in vielen Fällen nicht richtig sein können. Wenn man annimmt, daß einem Valenzelektronenpaar eine bestimmte Lage zugeschrieben werden kann, u. wenn man den Atomradius als den Abstand vom Kern zum Valenzelektronenpaar definiert, dann ist klar, daß die 1. Annahme nur erfüllt sein kann, wenn ein Valenzelektronenpaar auf der geraden Verbindungslinie der Mittelpunkte der benachbarten Atome liegt. Die 2. Annahme kann nur erfüllt sein, wenn die Atome des gegebenen Elementes in den beiden Krystallen strukturell ähnlich sind. — Für eine Anzahl von Elementen, bei denen die Atome in Krystallen in den Ecken eines Tetraeders von 4 Elektronenpaaren umgeben sind, werden vergleichbare Werte für die Atomradien berechnet (C, Si, Ge, graues Sn). Für strukturell ähnliche Elemente (As, Sb, Bi, Se, Te) werden angenäherte Radien durch Interpolation oder Extrapolation erhalten. Ferner werden Radien für Elemente in Krystallen berechnet, in denen jedes Atom dieser Elemente von 2, 6 oder 8 Elektronenpaaren umgeben ist (Na, Mg, Al, Ca, Cr^{III}, Mn^{II}, Fe^{II}, Ni^{II}, Zn, Zr, Mo^{IV}, Mo^{VI}, Cd, Sn, Cs, Pt, Sr, Ba, Ce, Th, Li, Cu, Ag, Tl). In Krystallen von NH₄Cl, (H₃N-NH₃)Cl₂, NH₄Br, H₂O, KHF₂ u. NaHF₂ sind die Durchmesser des H-Atoms berechnet. (Physical. Rev. [2] **28**, 1086—1107. 1926. Stanford, Univ.) E. J.

J. H. de Boer und **A. E. van Arkel**, *Molekülmodelle für Methan und andere Verbindungen vom Typus XY₄*. I. Die Eigg. des CH₄ u. aller organ. KW-stoffverb., ferner die des SiH₄ u. ähnlicher Verb. sind besser zu verstehen, wenn man in diesen Verb. den Wasserstoff als negatives Ion auffaßt (vgl. VAN ARKEL u. BOER, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **44**, 675; C. **1926**. I. 30; Ztschr. physikal. Chem. **122**, 101; C. **1926**. II. 1398). Von dieser Vorstellung ausgehend berechnen Vff. das Methanmodell unter Zugrundelegung der Tetraederform energet. quantitativ. Dabei ergibt sich für den Abstand C—H: $r = 1,14 \cdot 10^{-8}$ cm, daraus berechnen sich für die dem CH₄ analogen Tetrahalogenide die Abstände im CF₄ zu $1,28 \cdot 10^{-8}$ cm, CCl₄ zu $1,57 \times 10^{-8}$ cm, CBr₄ zu $1,69 \times 10^{-8}$ cm u. CJ₄ zu $1,85 \times 10^{-8}$ cm, SiH₄ zu $1,54 \times 10^{-8}$ cm, SiF₄ zu $1,68 \times 10^{-8}$ cm, SiCl₄ zu $1,97 \times 10^{-8}$ cm, SiBr₄ zu $2,09 \times 10^{-8}$ cm u. SiJ₄ zu $2,25 \times 10^{-8}$ cm. Für die genannten Verb. werden ferner die Polarisierbarkeit u. die Ionisationsenergie berechnet. Für Methan beträgt die Polarisierbarkeit $0,27 \cdot 10^{-24}$. Energet. ist das reguläre Tetraeder die stabilste Modellform. (Ztschr. Physik **41**, 27—37. Eindhoven, N. V. PHILIPS' Gloeilampenfabrieken.) E. JOSEPHY.

A. E. van Arkel und **J. H. de Boer**, *Molekülmodelle für Methan und andere Verbindungen vom Typus XY₄*. II. (I. vgl. vorst. Ref.) Unter der Voraussetzung von negativem Wasserstoff werden die Molekülmodelle für Chloroform u. Methylchlorid berechnet. Es ergeben sich nur ganz geringe Abweichungen vom Tetraedermodell. (Ztschr. Physik **41**, 38—47.) E. JOSEPHY.

W. Tarassow, *Über den Zusammenhang der Pictetschen Regel mit der Bornschen Theorie*. Auf Grund der BORNschen Gleichung für die gegenseitige Beeinflussung der Ionen im heteropolaren Gitter wird eine theoret. Begründung der PICTETSchen Regel $\alpha T_s = \text{const.}$ ($\alpha =$ mittlerer linearer Ausdehnungskoeffizient, $T_s =$ absol. Schmelztemp.) gegeben, wobei T_s als der Augenblick des Verschwindens der quasielast. Kraft eines gegebenen Ions in bezug auf die benachbarten Ionen definiert ist. (Ztschr. Physik **41**, 318—25. Moskau, Physik. Lab. Luftschiffahrt-Akad.) LE. *

Jean Thibaud, *Verschiedene krystallinische Formen organischer Verbindungen mit langer Kette und Schwierigkeiten der Erklärung ihrer Röntgenspektren*. Auf einer festen

Unterlage freiwillig orientierte Fettsäuren (vgl. TRILLAT, Compt. rend. Acad. Sciences 180. 1329; C. 1925. II. 518) geben manchmal ein doppeltes Spektrum (vgl. PIPER, MALKIN u. AUSTIN, Journ. chem. Soc., London 127. 2310; C. 1926. II. 2960). Für *Stearinsäure* wurden Identitätsabstände 44,6 u. 40 Å gefunden. Die Fettsäuren der *Kakaobutter*, die zu 40% aus Stearinsäure bestehen, lieferten ein zusammengesetztes Spektrum, in welchem die Abstände 45,2 u. 40,75 Å vorherrschen. Sie rühren zweifellos von der Stearinsäure her; ihre Verschiedenheit von den Abständen reiner Stearinsäure zeigt, daß die Länge des Mol. durch andere anwesende Moll. verändert wird, wodurch der Wert des Röntgenspektrums als Analysemittel stark herabgesetzt wird. — Ein mit der Kakaobutter ident. Spektrum weisen die Fettsäuren von *Mahwabutter* (beurre d'illipé) u. *Kayaöl* auf, ein etwas reicheres Spektrum die Fettsäuren von „beurre de sucao“; Die Fettsäuren des *Palmkernöls* haben Identitätsabstände von 37,2 u. 31,6 Å. — Läßt man die Fettsäuren der Kakaobutter auf einer Bleiplatte erstarren, so zeigt das erstarrte Häutchen das Spektrum des Pb-Stearats, das offenbar durch die Ggw. anderer Pb-Salze nicht beeinflusst wird. — Die Fette selbst liefern ein für gemischte Oleodistearine charakterist. Spektrum. (Compt. rend. Acad. Sciences 184. 24—26.) BKM.

Jean Thibaud, *Über den Polymorphismus der Fettsäuren*. (Vgl. vorst. Ref.) Die von PIPER, MALKIN u. AUSTIN gefundenen 3 Formen der Fettsäurehäutchen A, B u. C haben Identitätsabstände, die bei Verlängerung der Kette um 1 C-Atom um 1,41 bzw. 1,22 bzw. 1 Å wachsen. Diese Zahlen verhalten sich, wie $\cos 90^\circ : \cos 60^\circ : \cos 45^\circ$. Die Entstehung der 3 Formen kann also so erklärt werden, daß sie zwar gleich lange Moll. enthalten, die Moll. bilden aber mit der Unterlage einmal den Winkel von 90° einmal von 60° , einmal von 45° . Zur Auswertung der Spektrogramme von *Stearinsäure* muß freilich noch eine Annahme betreffend die Lücke zwischen zwei aufeinanderfolgenden Moll. gemacht werden. — Der Zuwachs des Identitätsabstandes pro 1 C-Atom ist (TRILLAT) für „gerade“ Fettsäuren ($C_2, C_4 \dots$) 1 Å, für „ungerade“ Fettsäuren ($C_3, C_5 \dots$) 1,22 Å. Man kann auch hier annehmen, daß die Ketten bei gleicher C-Zahl gleich lang, aber verschieden gerichtet sind. Ebenso kann gefolgert werden, daß Monoäthylester der gesätt. Disäuren sich in der Form C, Diäthylester in der Form B abscheiden. — Es wurde versucht, die parallelen, um 1,41 bzw. 1,22 bzw. 1 Å voneinander entfernten Ebenen, in denen die C-Atome liegen, durch Bestrahlung mit der K-Linie von Mo nachzuweisen. Die Ergebnisse sind unsicher. (Compt. rend. Acad. Sciences 184. 96—98.) BIKERMAN.

¶ **M. Hünemörder**, *Röntgenographische Studien an Metastyrol*. Metastyrol, das auf 4000% gereckt wurde, zeigte bei der röntgenometr. Unters. Anzeichen einer beginnenden Orientierung der Teilchen größten Abstandes ähnlich wie synthet. Kautschuk. (Kautschuk 1927. 106—07. Frankfurt a. M.) EVERS.

H. S. Allen, *Spinnende Elektronen und Protonen*. Vf. macht darauf aufmerksam, daß ein den Quantenbedingungen gehorchendes Magneton, wie es beispielsweise im spinnenden Elektron vorliegt, zum ersten Mal von G. B. MAC LAREN (Nature 92. 165 [1913]) beschrieben wurde. Ferner legt Vf. die Frage vor, ob es nicht auch spinnende Protonen geben muß. (Nature 119. 237—38. St. Andrews, Univ.) E. JOSEPHY.

R. Seeliger, *Bemerkungen zur Theorie des Kathodendunkelraumes*. Über die Entstehung des Kathodendunkelraumes bestehen zwei grundsätzlich verschiedene Theorien, die Feldtheorie u. die Anregungstheorie. Nach der Feldtheorie rührt ein Teil der Lichtemission der Glimmentladung von Wiedervereinigungen zwischen Elektronen u. positiven Ionen her, die vor der Kathode durch das Feld erschwert werden. Nach der Anregungstheorie wird das Leuchten lediglich durch Elektronenstoß hervorgerufen. Der Glimmsaum bleibt für beide Theorien noch ungeklärt. Nach der Ansicht des Vf.s bereiten der Anregungstheorie Verss. von WEHNELT u. JACHAN schwer überwindbare Schwierigkeiten, nach denen bei der Verkleinerung des Kathodenfalls durch künstliche Auslg. von Elektronen aus der Kathodenoberfläche das Phänomen des

Dunkelraums u. des scharfen Glimmsaumes bestehen bleibt u. die Dunkelraumdicke kontinuierlich mit dem Kathodenfall abnimmt. (Ztschr. Physik 39. 601—02. 1926. Greifswald.) LESZYNSKI.

A. Güntherschulze, *Zur Theorie des Kathodendunkelraumes. Zu einer gleichlautenden Bemerkung von R. Seliger.* (Vgl. vorst. Ref.) Der vom Vf. entwickelten Anregungstheorie, nach der die durch Kationenstoß von der Kathode abgel. Primärelektronen im Fallraum durch Stoß neue Elektronen erzeugen, die ihrerseits wieder Elektron bilden, bereiten die Verss. von WEHNELT u. JACHAN keinerlei Schwierigkeiten. Durch die Verss. des Vf.s (vgl. Ztschr. Physik 22. 70; C. 1924. I. 2328), bei denen in Wasserstoff bei 30 mm Druck u. 200 mm Elektrodenabstand bei hinreichender Entfernung der Gefäßwände ein lichtloser „Glimmstrom“ von 50—100 Milliamp. erhalten wurde, erscheint es erwiesen, daß es ein irgend wirkliches Wiedervereinigungsleuchten bei der Glimmentladung nicht gibt. (Ztschr. Physik 40. 545—47. 1926. Charlottenburg.) LESZYNSKI.

R. Seeliger, *Zur Theorie des Kathodendunkelraumes. Erwiderung auf die Bemerkung von Güntherschulze.* (Vgl. vorst. Ref.) Eine eingehende Diskussion der Arbeiten GÜNTHERSCHULZES führt zu dem Ergebnis, daß zurzeit noch keine einigermaßen befriedigende Theorie des Glimmsaumes existiert, u. daß auch eine irgendwie eindeutige Beantwortung der Frage nach dem Ursprung der Lichtemission noch nicht gegeben werden kann. (Ztschr. Physik 41. 535—47. Greifswald.) LESZYNSKI.

Maria Asterblum, *Über die Dauer des Nachleuchtens des Quecksilberdampfes.* In einem bewegten Dampfstrom, dessen Geschwindigkeit zu 75 m/sec bestimmt wurde, wurde außerhalb des Entladungsrohres das Nachleuchten des Hg beobachtet. Mittels der Methode der Intensitätsmarken wurden photometr. für die unten angeführten Linien exponentielle Abklingungskurven gewonnen. Die Abklingungszeit ergab sich für λ 5461 zu $1,1 \cdot 10^{-4}$, für λ 4358, λ 4347 u. λ 4344 zu $1,2 \cdot 10^{-4}$, für λ 4047 zu $1,1 \cdot 10^{-4}$, für λ 3650 zu $7,7 \cdot 10^{-5}$ u. für λ 3132 zu $7,7 \cdot 10^{-5}$ sec. Eine eindeutige Erklärung der auffallend großen Lebensdauer der Leuchttträger ist noch nicht möglich. (Ztschr. Physik 41. 294—300. Warschau, Inst. f. Experimentalphysik d. Univ.) LESZYNSKI.

Konrad Büttner, *Messungen der durchdringenden Strahlung.* Vf. untersucht die durchdringende Strahlung mit App. nach KOLHÖRSTER. Absorptionsmessung der Erdstrahlung in Luft ergaben, daß am Boden noch weiche Bestandteile wirken, während sich die Erdstrahlung von 10 m Höhe an völlig wie die Strahlung des Ra- γ verhält. Die Messungen im Luftfahrzeug (bis 6800 m) u. im Gebirge bestätigen die Annahme KOLHÖRSTERS, daß sich Höhenstrahlung u. harte γ -Strahlung ähnlich verhalten wie harte u. weiche γ -Strahlung. Auch die Ergebnisse über die tägliche Periode der Höhenstrahlung stimmen mit denen von KOLHÖRSTER überein. Mit einem γ -strahlenfreien Bleipanzern wurde in u. auf einem See bei Potsdam u. in 3 verschiedenen Höhen in den Alpen auf u. im Gletscher der Absorptionskoeffizient der Strahlung in Blei bestimmt, er liegt zwischen 12 u. $3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ u. zeigt einen starken Gang mit der Intensität der Strahlung. Im allgemeinen zeigt sich für große Höhen ein linearer Zusammenhang zwischen beiden. Streuung war ohne Einfluß auf die Richtung der Strahlung. (Naturwiss. 15. 158—60. Göttingen.) E. JOSEPHY.

H. Mark und K. Schocken, *Über die azimutale Verteilung der an einem idealen Gas gestreuten Röntgenstrahlen.* Vff. haben am idealen Gas untersucht, ob bei der Streuung von Röntgenstrahlen neben dem von der Gitterdynamik u. von der Mosaikstruktur herrührenden Intensitätsabfall auch noch Größe u. Gestalt der Einzelatome einen Einfluß auf die azimutale Intensitätsverteilung ausüben (Atomfaktor). Die Messungen wurden an CO_2 u. Ar mit Winkelabständen in 10° ausgeführt. Über die Versuchsanordnung vgl. Original. Bei konstantem Azimut sind die Intensitäten genau den Gasdrücken proportional. Die Kurve, welche die Intensität als Funktion des Azimuts darstellt, schließt sich der THOMSONSchen Verteilung recht gut an. Der

Atomfaktor scheint sich bei Streuung unter großen Winkeln in dem Sinne bemerkbar zu machen, daß er ein Ansteigen der Gesamtintensität (klass. + quantenhafte) verhindert. (Naturwiss. 15. 139—40. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Faserstoffchemie u. Silicatforsch.) E. JOSEPHY.

G. v. Hevesy, *Die Anwendung der Röntgenstrahlen zur Entdeckung neuer Elemente*. Die Grundlagen u. Fehlerquellen der Analyse mittels Röntgenstrahlen u. ihre Bedeutung für die Entdeckung neuer Elemente, besonders der Elemente 72, 43, 45 u. 61 werden besprochen. (Chem. Reviews 3. 321—29.) KRÜGER.

J. H. van der Tuuk, *Über die Röntgen-L-Spektren der leichteren Elemente*. (Vgl. THORAEUS, S. 400.) Es werden auf Grund der BOHRschen Theorie des period. Systems die Strukturänderungen diskutiert, die auftreten, wenn man von den L-Spektren der höheren Elemente zu denen des *Cu*, *Ni* u. *Co* übergeht. Diese Anomalien sind: Verbreiterung der $L\alpha$ -Linie, Verschiebung des Intensitätsverhältnisses der $L\alpha$ - u. $L\beta_1$ -Linie zugunsten der $L\alpha$ -Linie u. Heranrücken der Satelliten $L\alpha'$ u. $L\alpha''$ an die Hauptlinie. Es werden die Wellenlängen der L-Linien des *Ga* gegeben, die gut in die von THORAEUS (l. c.) gegebene Tabelle hineinpassen. (Ztschr. Physik 41. 326—31. Groningen, Natuurk. Lab. d. Rijksuniv.) LESZYNSKI.

Otto Stelling, *Beitrag zur Kenntnis des Zusammenhangs zwischen chemischer Konstitution und K-Röntgen-Absorptionsspektren. V. Untersuchung einiger Chlorverbindungen*. (IV. vgl. Ztschr. physikal. Chem. 117. 194; C. 1926. I. 834.) Mit Kalkspatgitter u. unter Benutzung von $ClK\ \beta$ als Referenzlinie werden die folgenden K-Absorptionskanten (in X.-E.) bestimmt: $LiCl + 2aq$, 4385,4; $LiCl$, 4383,8; $NaCl$, 4384,0; KCl , 4385,1; $RbCl$, 4385,2; $CsCl$, 4384,9; $CuCl$, 4384,1; $AgCl$, 4386,1; NH_4Cl , 4385,6; $MgCl + 6aq$, 4384,1 u. 4385,2; $CaCl_2 + 6aq$, 4384,1 u. 4386,4; $CaCl_2$, 4384,4; $SrCl_2 + 6aq$, 4383,9 u. 4386,6; $BaCl_2 + 2aq$, 4383,9 u. 4387,2; $MnCl_2 + 4aq$, 4382,8 u. 4387,0; $NiCl_2 + 6aq$, 4383,9 u. 4386,3; $CeCl_3$, 4386,1; $CrCl_3$ subl., 4380,2 u. 4391,4; $NiCl_2$ subl., 4383,8 u. 4390,7; $CuCl_2$, 4384,2 u. 4392,0. W.-freies $CrCl_3$, $NiCl_2$ u. $CuCl_2$ zeigen doppelte, scharf getrennte Kanten, eine typ. Linien- u. eine typ. Kantenabsorption. Eine Zers. liegt nicht vor, wie durch Verss. gezeigt werden kann, bei denen an aufeinanderfolgenden Aufnahmen das Fortschreiten der Zers. hätte beobachtet werden können. Zur Feststellung der Unterschiede bei ionogenem u. nichtionogenem Cl werden die Kanten der folgenden Komplexverb. bestimmt: $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, 4385,6; $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$, 4384,6 u. 4391,8; $[Co(NH_3)_5Cl](NO_3)_2$, 4384,1 u. 4391,5; $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$, 4383,9 u. 4392,3; $[Co(NH_3)_4Cl_2]NO_3$, 4382,6 u. 4391,8; $[Co(NH_3)_3(H_2O)Cl_2]Cl$, 4383,9 u. 4392,4; $[Co(NH_3)_4Cl_2]_2S_2O_6$, 4382,7 u. 4392,0; $[Co(NH_3)_4Cl_2]_4S_2O_6$, 4382,5 u. 4390,2; $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]Cl$, 4384,8; $[Cr(NH_3)_6]Cl_3$, 4386,4; $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$, 4384,2; $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl$, 4384,1 u. 4391,5; $[Cr(NH_3)_3Cl_3]$, 4382,9 u. 4390,7; $[Cr(Pyr)_3Cl_3]$, 4382,9 u. 4390,7. Verb. mit ausschließlich ionogenem Cl geben nur eine Kante, solche mit ionogenem u. nichtionogenem Cl geben zwei Kanten, während Verb. mit ausschließlich nichtionogenem Cl auch zwei Kanten geben, von denen die kurzwellige nicht völlig mit der des ionogenen Cl übereinstimmt. Bei Einführung negativer Gruppen in das komplexe Ion wird die ionogene Absorptionskante ins Gebiet kürzerer Wellen verschoben. Die nichtionogene Kante bleibt annähernd konstant, wird aber anscheinend durch cis-trans-Isomerie stark beeinflußt. Eine Vertauschung von $(NH_3)_6$ gegen $(H_2O)_6$ verschiebt die ionogene Kante ins Kurzwellige. Ein Austausch von Co gegen Cr hat nur geringe Bedeutung. $NaClO_3$ u. $KClO_3$ zeigen eine konstante Kante (4376,8), ebenso $NaClO_4$ u. $KClO_4$ (4370,7). — Die Ergebnisse lassen sich durch die Deformationshypothese erklären (vgl. Ztschr. physikal. Chem. 117. 175; C. 1926. I. 834), nach der die Größe der Deformation des negativen Cl-Ions im Kristallverband bedingt ist durch Ionenabstand, Gittertypus u. Elektronenkonfiguration des positiven Ions. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 60. 650—55. Lund, Chem. Inst. d. Univ.) LESZYNSKI.

J. R. Oppenheimer, *Zur Quantentheorie kontinuierlicher Spektren.* (Vgl. S. 1267.)

Die Normierung der *Eigenfunktionen* mit Streckenspektren wird allgemein behandelt. Die Theorie wird auf das *H-Atom*, den kontinuierlichen *Röntgenabsorptionskoeffizienten*, die *Polarisation* u. *Intensitätsverteilung der Bremsstrahlung* u. die *Geschwindigkeits- u. Richtungsverteilung der Photoelektronen* angewandt. Es ergeben sich die *COMPTONschen* u. die *KRAMERSchen* Formeln. (Ztschr. Physik **41**. 268—93. Göttingen, Inst. f. theor. Physik.)

LESZYNSKI.

W. Hulthén und Sunao Nakamura, *Die Spektren von NH-Verbindungen.* Vff. haben die Struktur der β -Gruppe des NH mit den Intensitätsmaxima bei λ 3370 u. 3360 untersucht. Die charakterist. Triplets auf beiden Seiten von λ 3360 stellen sich als P- u. R-Zweige dar, während das Maximum selbst wahrscheinlich den entsprechenden Q-Zweig darstellt. Wie in vielen anderen Bandenspektren gibt diese Anordnung Anlaß zu einem „Kombinationsdefekt“. Das NH-Spektrum steht in deutlicher Beziehung zu dem Spektrum der Hydride. Alle bekannten Hydridspektren sind mit der Elektronenverschiebung vom Typus S \rightarrow S oder S \rightleftharpoons P verbunden. Diese beiden Typen lassen sich bisweilen dadurch unterscheiden, daß die Banden des ersten nur P- u. R-Zweige enthält, während die des zweiten Typus auch noch Q-Zweige enthalten. Diese Regel scheint für alle Bandenspektren zu gelten. Der β -Gruppe des NH-Spektrums muß danach eine 3P \rightarrow ¹S-Verschiebung zugeordnet werden. Während dieses Spektrum das Spektrum des nicht vibrierenden Mol. ($n_1 = 0, n_2 = 0$) darstellt, kann das 2. Maximum bei λ 3370 mit den schwachen Triplets zu beiden Seiten als das 1. Vibrationspektrum ($n_1 = 1, n_2 = 1$) erklärt werden. Die Triplets in der β -Gruppe sind vom selben Typus wie die der Banden der 2. positiven Gruppe des Stickstoffs, jedoch hat die kurzwellige Komponente des N₂-Triplets kein genaues Abbild in den NH-Triplets, denn diese Komponenten sind alle Singulets. Solche Anomalien sind auch in den Spektren symmetr. Moll. wie H₂, He₂, HCCH, N₂ zu finden. (Nature **119**. 235—36. Univ. of Michigan.)

JOSEPHY.

G. Hansen, *Hyperfeinstrukturen im Neonspektrum.* Alle Neonlinien, welche einen s-Term als Grundterm haben, besitzen einen Trabanten von kürzerer Wellenlänge. Die Intensität der Trabanten beträgt etwa $1/4$ — $1/10$ der der Hauptlinie. Der Abstand des Trabanten ist bei den Linien mit dem Grundterm $2s_2: 0,076 \text{ cm}^{-1}$, $2s_3: 0,054$, $2s_4: 0,056$, $2s_5: 0,058$. Auch an (p-d)-Linien liegen Anzeichen für eine Feinstruktur vor. In einer inhomogenen Entladung wird die Intensität der Hauptlinie stärker durch Selbstumkehr geschwächt als die der Satelliten; bei unaufgelöster Struktur verschiebt sich also mit zunehmender Selbstumkehr das Maximum nach kürzeren Wellen. Die Struktur kann durch Isotopie verursacht sein, ein Beweis dafür steht jedoch noch aus. Auch die H γ -Linie 4916, die bisher von allen Beobachtern einfach gefunden wurde, besteht aus mindestens 5 Komponenten: $+0,098 \text{ cm}^{-1}$ (2), $+0,056$ (4), ± 0 (10), $-0,066$ (3), $-0,121$ (5). (Naturwiss. **15**. 163. Nature **119**. 237. Berlin-Charlottenburg, Physikal.-Techn. Reichsanstalt.)

E. JOSEPHY.

V. Brustier, *Beiträge zum spektrographischen Studium der Absorption ultravioletter Strahlen durch Alkaloide und Glucoside.* App.: Autokollimator-Spektrograph mit Quarzoptik von JOBIN. Das zur Lsg. dienende W. war bis über 2170 Å hinaus durchsichtig, der A. war opt. leer u. zeigte bei 100 mm Dicke bis 2327,5 Å, bei 85 mm bis 2312,9 u. bei 60 mm bis 2278,8 Å keine Absorption (vgl. CASTILLE u. HENRI, Bull. Soc. Chim. biol. **6**. 299; C. **1924**. II. 1575). Lichtquelle kondensierter Eisenfunke. Die Resultate sind in Kurven nach RAYLEIGH wiedergegeben. — *Isopelletierin* wurde in $1/1000$ - u. $1/250$ -n. wss. Lsg. untersucht. Keine selektive ultraviolette Absorption. Absorption beginnt bei 2221,1 u. nimmt bis 2539,0 allmählich zu. — *Pseudopelletierin* (N-Methylgranatonin, F. 48°) von MERCK in $1/1000$ -n. wss. Lsg. Keine Banden, Anfang der Absorption: 2246,7 allmählich bis 2692,7. Die Sättigung des Pyridinkerns hat Verminderung der Absorption u. Verschmelzung der ultravioletten Banden bewirkt. —

Für *Atropin* u. *Cocain* konnten die Befunde früherer Autoren bestätigt werden. Die $\frac{1}{100}$ -n. alkoh. Lsg. von *Hyoscyamin* (kryst., F. 160°) gibt ein der gleichen Atropinlsg. absol. ähnliches Spektrum. In wss. Lsg. ($\frac{1}{1000}$ - u. $\frac{1}{100}$ -n.) tritt nur eine breite Bande auf von 2405—2692,7. Die ultraviolette Absorption nimmt von 2306,7 allmählich zu. Das Spektrum ist nach Ultraviolett hin verschoben u. die Lsg. absorbiert weniger als die alkoh. Knickpunkt bei 2405. — *Hyoscyaminbromhydrat* (F. 147—150°) gab in $\frac{1}{100}$ - u. $\frac{1}{1000}$ -n. Lsg. (wss.) ein von dem der Base nur wenig abweichendes Spektrum. Breite Bande von 2493,4—2631,1. Etwas geringere Absorption als bei der Base. Knickpunkt bei 2493,4. — *Hyoscinbromhydrat* (F. 187—190°) in wss. Lsg. ($\frac{1}{1000}$ - u. $\frac{1}{100}$ -n.) gab eine von 2493,4—2631,1 reichende Bande. Die Absorption ist bis zum entfernteren Ultraviolett progressiv. Knickpunkt bei 2493,4. — Das Spektrum des *Homatropinchlorhydrats* (F. 216—217°) in $\frac{1}{100}$ -n. Lsg. (wss.) ist fast ident. mit demjenigen der beiden vorstehenden Bromhydrate, jedoch wird das mittlere Ultraviolett weniger absorbiert. — *Cocainhydrochlorid* (wss. $\frac{1}{1000}$ -n. Lsg.) zeigte nur eine Bande, von 2625,8—2858,5, die den von HENRI bei der Base gefundenen beiden entspricht. Knickpunkt 2612,0. Die Absorption im äußersten Ultraviolett beginnt bei 2405,0 u. nimmt bis 2607,2 immer mehr zu. Bei aller Ähnlichkeit (1 Bande, bzw. diese in 2 aufgelöst, im mittleren, kontinuierliche u. progressive Absorption im weiteren u. äußersten Ultraviolett) besteht der Unterschied zwischen der Atropin- u. der Cocaingruppe, daß letztere ca. 10-mal so stark absorbiert u. daß ihr Spektrum gegen Rot verschoben ist. Im Vergleich mit Äthylbenzoat wird die Wrkg. des Bzl.-Kerns erkenntlich (Bzl. oder Benzoesäure), die die Absorption im mittleren bzw. weiteren u. äußersten Ultraviolett bedingen. Die wss. Lsg. von *Stovain* ($\frac{1}{1000}$ -n.) liefert ein dem des Cocainchlorhydrates sehr ähnliches Spektrum: sehr breite Bande (2840,7—2631,1, Knickpunkt 2612), jedoch absorbiert Stovain in allen Regionen des Ultraviolett etwas weniger als dieses. *Novocain* (F. 153°) lieferte in wss. Lsg. ($\frac{1}{1000}$ - u. $\frac{1}{10000}$ -n.) völlig abweichende Kurven, die auf den Einfluß der p-Aminobenzoesäure zurückzuführen sind. Banden: 2599,5—3168 u. 3258,8—2434,4. Absorption des äußersten Ultraviolett fängt bei 2203,6 an u. steigt bis 2395,7. Knickpunkt 2410,6—2411,2. Das Absorptionsspektrum des *Syncains* ähnelt dem des Novocains. — *Dionin* (F. 125°) in wss. Lsg. ($\frac{1}{1000}$ -n.) lieferte eine breite Bande im mittleren Ultraviolett (2631,1—2954,0) Knickpunkt 2625,8. Gegenüber *Morphinchlorhydrat* ist die Absorption im mittleren Ultraviolett also um 15 Å, im entfernteren um 25 Å nach Rot verschoben. Das Dioninspektrum ähnelt dem des Codeins (vgl. STEINER, Bull. Soc. Chim. biol. 6. 231; C. 1924. II. 1559). — *Eserin* (krystallisiert, F. 105—106°) in alkoh. Lsg. ($\frac{1}{1000}$ -n.) lieferte ein Spektrum mit 3 Banden: 1. 2254,8—2327,5; 2. 2348,3—2664,7 u. im mittleren Teil 2625,8—2382,2; 3. 2783,8—3370,9 u. im mittleren Teil 2895,1—3306,5. 3 Knickpunkte: 1. zwischen 2246,7 u. 2254,8; 2. zwischen 2343,5 u. 2338,1; 3. bei 2767,5. In der wss. Lsg. ($\frac{1}{10000}$ -n.) bleiben die Banden 1. u. 2. unverändert, die Bande 3. erscheint nur mit ihrem Scheitel. 2. ist schmaler geworden: 2348,3—2550,8 u. im mittleren Teil 2395,7—2529,6. Die wss. Lsg. absorbiert im äußersten u. entfernteren Ultraviolett mehr als die alkoh. — Wss. Lsg. von *Eserinsulfat* (F. 140°, $\frac{1}{10000}$ -n.) liefert ein dem der reinen Base in wss. Lsg. ziemlich ähnliches Spektrum. Bande 1 ist unverändert, 2. erstreckt sich im mittleren Teil über 2382,2—2525,5. Die Knickpunkte sind dieselben. Von Bande 3. erscheinen nur Anfang u. Scheitel. Sie liegt hier von 2895,1—3154,3. Im Vergleich mit der Base ist die Absorption im mittleren Ultraviolett größer. — *Eserinsalicylat* (F. 182°) gibt in wss. Lsg. ($\frac{1}{10000}$ - u. $\frac{1}{1000}$ -n.) ein abweichendes Bild: nur die Bande 3 tritt wieder, gegen das äußere Ultraviolett verschoben (décalée), auf. Sie erstreckt sich von 2692,7—3214,2 u. im mittleren Teil von 2767,5—3187,4. Knickpunkt zwischen 2666,7 u. 2684,8. Das äußerste Ultraviolett wird kontinuierlich u. progressiv bis 2664,7 total absorbiert. Das mittlere Ultraviolett wird durch das Salicylat mehr als durch Base u. deren Sulfat absorbiert. — Die wss. Lsg. von *Geneserinsalicylat* (F. 90°), ($\frac{1}{1000}$ -

u. $\frac{1}{10\ 000}$ -n.) liefert ein dem vorst. im wesentlichen ähnliches Spektrum. Die Absorption im äußersten u. entfernten Ultraviolett ist gegen Rot verschoben; die Bande im mittleren Ultraviolett liegt zwischen 2739,6 u. 3214,2 u. im mittleren Teil zwischen 2783,8 u. 3154,3. Knickpunkt: 2704. Die Absorptionsintensität ist also gegenüber Eserinsalicylat größer. — Daß die letzten beiden Salicylate nur eine Bande liefern, muß auf den dominierenden Einfluß von Salicylsäure zurückzuführen sein. Im Vergleich mit den Konstituenten des *Eserins* u. *Geneserin* erscheint das Spektrum, wohl unter dem Einfluß der Urethangruppe u. des methylierten Pyrrolidinkerns, im ganzen nach Rot verschoben. — *Strychnin* (F. 283°) in alkoh. $\frac{1}{1000}$ -n. Lsg. hat ein Spektrum mit einer Bande von 2405—2684,8. Die Absorptionsintensität ist groß. Das äußerste Ultraviolett wird schon von Schichten unter 1 mm Dicke bis 2278,8; unter 2 mm bis 2327,5 absorbiert. Knickpunkt bei 2382,2. — *Brucein* (F. 177—178°) weist in alkoh. $\frac{1}{20\ 000}$ u. wss. $\frac{1}{10\ 000}$ -n. Lsg. zwei Banden auf: 2424,2—2840,7 u. im mittleren Teil 2493,4—2831,6; die andere: 2858,5—3154,3 u. im mittleren Teil von 2873,4 bis 3154,3. 1. Knickpunkt: 2395,7; 2. zwischen 2840,7 u. 2858,7. Das äußerste Ultraviolett wird bis 2382,2 absorbiert. — Diese Verschiedenheiten stützen die Ansicht HARTLEYS, daß im Strychnin der Pyridin-, im Brucein der Chinolinkern der vorherrschende ist. — *Ergotin* (F. ca. 205°) liefert in alkoh. $\frac{1}{1000}$ -n. Lsg. eine breite Bande von 2749,4—3558,7 u. im mittleren Teil von 2783,8—3526,1. Knickpunkt: 2746,6. Um das Spektrum sichtbar zu machen, werden mindestens 15 ccm alkoh. Lsg. mit 0,001836 g Alkaloid gebraucht. — Krystallisiertes *Aconitin* (F. 185—186°) gab in alkoh. $\frac{1}{1000}$ -n. u. wss. $\frac{1}{10\ 000}$ -n. Lsg., wie auch sein *Nitrat* (F. 199°) in wss. $\frac{1}{1000}$ -n. Lsg., fast das gleiche Spektrum: 2 Absorptionsbanden von 2254,8—2327,5 u. 2631,1—2840,7. 2 Knickpunkte: 2612,0 u. zwischen 2246,7 u. 2254,8. Die 1. Bande tritt nur mit der $\frac{1}{10\ 000}$ -n. Lsg. auf. Vf. verweist auf die Ähnlichkeit mit dem Spektrum des Cocains u. führt diese auf den vorherrschenden Einfluß der Benzoesäuregruppe zurück. — Mit *Sedol* (Scopolaminbromhydrat, 0,0002 g, Morphinchlorhydrat 0,006 g, 2% Spartein-serum: 1 ccm) in 2%_{ig} wss. Lsg. weist Vf. nach, daß es möglich ist, in einer Alkaloidmischung, von der nur eines ein deutlich charakterisiertes Spektrum, die anderen keine oder keine merkliche Absorption zeigen (wie das für Sparteinsulfat $\frac{1}{1000}$ -n. u. NaCl (7%_{ig}) geprüft war), das erstere nachzuweisen. — Wenn in einer Mischung von 2 Alkaloiden das eine auf ultraviolette Strahlen in derselben Region eine stärker absorbierende Wrkg. ausübt als das andere, so erscheint das Spektrum des ersteren (Beispiel: Morphin + Narcotin in wss. $\frac{1}{2000}$ -n. Lsg.). — Die Mischung von *Cocain* u. *Novocain* in je $\frac{1}{2000}$ -n. Lsg. (wss.) lieferte ein, von dem der beiden Verbb. allein, sehr abweichendes Spektrum, doch war in der Absorption des äußersten Ultraviolett das Cocain, in der des mittleren das Novocain unverkennbar. — *Digitoxin* (F. 241°) in alkoh. $\frac{1}{1000}$ -n. Lsg. zeigt kontinuierliche Absorption von 2221,1 (für 1 mm Schichtdicke) bis 2586,0 (100 mm). — *Digitonin* in wss. $\frac{1}{1000}$ -n. Lsg. ließ nur im äußersten Ultraviolett schwache Absorption erkennen. — *Strophanthin* in wss. $\frac{1}{1000}$ - u. $\frac{1}{500}$ -n. Lsg. absorbiert das äußerste Ultraviolett total. Die Absorption steigt dann von 2327,5 bis ca. 3075,8 progressiv. Alle Zahlen in Å. (Bull. Soc. chim. France [4] 39. 1527—43. 1926. Toulouse.)

HARMS.

Sten Friberg, *Über die Dispersion des Lichtes in gasförmigen Körpern innerhalb des ultravioletten Spektrums*. Nach der KOCHSchen Methode (vgl. QUARDER, Ann. Physik [4] 74. 255; C. 1924. II. 1440) wird die *Dispersion* in CH_4 zwischen 5462,23 u. 2302,86 Å u. in NH_3 zwischen 5462,23 u. 2346,20 Å bestimmt. Für CH_4 ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit der Formel:

$$\frac{1}{y} = \frac{505\ 625 \cdot 10^{-8}}{63,4355 \cdot 10^{-8} \lambda^{-2}} + \frac{6\ 147\ 469 \cdot 10^{-8}}{175,1812 \cdot 10^{-8} \lambda^{-2}}.$$

Nach dieser Formel gibt es mindestens zwei ultraviolette Eigenschwingungen (λ 1255 u. λ 765 Å). In Übereinstimmung hiermit war im äußersten Teil des Spektrums der

Quarz-Hg-Lampe keine *Absorption* zu bemerken. Die Messungen an NH₃ lassen sich gut durch die Formel:

$$\frac{1}{y} = \frac{86\,560 \cdot 10^{-8}}{25,8837 - 10^{-8} \lambda^{-2}} + \frac{4424\,138 \cdot 10^{-8}}{131,2110 - 10^{-8} \lambda^{-2}}$$

darstellen. In Übereinstimmung mit vorliegenden Absorptionsdaten führt die Formel zu Eigenschwingungen bei λ 1965 u. λ 873 Å. (Ztschr. Physik **41**. 378—84. Lund, Fys. Inst.)

LESZYNSKI

Edmond Vellinger, *Das Drehungsvermögen organischer Körper in Abhängigkeit von p_H. — Äpfelsäure.* (Vgl. S. 882.) Es wurde das Drehungsvermögen der Äpfelsäure (bzw. eines äpfelsauren Salzes) als Funktion von p_H zwischen p_H = 0 u. p_H = 14 untersucht u. das Ergebnis in einer Kurve wiedergegeben. Sie steigt von p_H = ca. 1,5 bis p_H = ca. 6 fast geradlinig u. verläuft zwischen p_H = ca. 6 u. p_H = ca. 11 parallel der p_H-Achse. Beim Übergang zu stark sauren (p_H < 1,5) oder zu stark alkal. (p_H > 11) Lsgg. nimmt $[\alpha]$ rasch ab, was Vf. als Anomalie bezeichnet. Der dazwischen liegende Teil der Kurve kann ausgerechnet werden, wenn man annimmt, daß in der Lsg. sich die Säuremoll., die einwertigen u. die zweiwertigen Anionen Gleichgewicht halten. Für das spezif. Drehungsvermögen der Säuremoll. ergibt sich $[\alpha]_{578} = 0,25$, der einwertigen Anionen $[\alpha]_{578} = 1,35$, der zweiwertigen $[\alpha]_{578} = 1,43$. — Die noch nicht endgültig gemessenen Kurven „Rotationsdispersion-p_H“ ähneln den für Weinsäure gefundenen. (Compt. rend. Acad. Sciences **184**. 94—96.)

BIKERMAN.

H. Pohle, *Über einen neuen Lichteffect im System Kautschuk—Schwefel.* Bei der Aufnahme von Absorptionsspektren an Kautschuk-S-Mischungen von verschiedener Temp. hat sich gezeigt, daß unter dem Einfluß des Lichts Entmischung unter Abscheidung von fl. S eintritt, u. zwar unter der Oberfläche soweit die Tiefenwrkg. des Lichts reicht. Es handelt sich dabei um einen charakterist. Lichteffect, bei dem die violetten u. blauen Strahlen wirksam sind. Im Blaugrün ist kaum noch Empfindlichkeit vorhanden. Die Entmischung läßt sich ultramkr. verfolgen, der abgeschiedene S ist als Nebel erkennbar. Je länger die Belichtungen u. je höher die Intensitäten desto dichtere u. feinere, stark blau abbeugende Nebel werden erzeugt. Der kleinste nachweisbare Effect besteht aus 1—5 Teilchen u. wird nach geeignetem Erwärmen u. Abkühlen durch ca. $\frac{1}{100}$ sec. Belichtung mit einer 5-Ampereleuchte erzielt. Die Empfindlichkeit wird durch blau u. violett absorbierende Substanzen stark herabgesetzt. Die Ggw. solcher Substanzen (Paraffin, Öle etc.) hebt die Tiefenwrkg. des Lichts auf, der Effect tritt mit geringerer Empfindlichkeit nur an der der Lichtquelle zugekehrten Oberfläche auf. Von größtem Einfluß auf den Effect ist die charakterist. Absorption, welche mit der Vulkanisation verbunden ist, diese wirkt stark schwächend. Mit der Prüfung der Lichtempfindlichkeit kann man zugleich den Beginn der Vulkanisation verfolgen. — Durch nachträgliches Erwärmen des ganzen Präparates auf die Anfangstemp. sind der abgeschiedene S u. die Lichtempfindlichkeit zum Verschwinden zu bringen. Wird jedoch durch Abkühlung eine Übersättigung an S erzeugt, so tritt die Lichtempfindlichkeit wieder auf. (Naturwiss. **15**. 162—63. Hannover, Continental Caoutchuk & Guttapercha Co.)

E. JOSEPHY.

Otto Beck, *Über die angebliche Photoaktivität bestrahlter Substanzen.* Durch Bestrahlung mit künstlicher Höhensonne erhalten *Lebertran, Olivenöl, Blut, Milch, Glycerin* u. andere Substanzen das Vermögen, die photograph. Platte zu schwärzen. Mittels Glas- u. Quarzfiltern ließ sich nachweisen, daß nur ultraviolette Strahlen mit relativ hohen Wellenlängen diese Schwärzung verursachen. — Die Absorptionsspektren von Lebertran u. Milch erfahren durch Bestrahlung eine Verlängerung nach der ultravioletten Seite, die des Paraffinöls eine Verkürzung. Bei Lebertran vermindert sich durch Bestrahlung vorübergehend die J-Zahl, nicht so bei Paraffin. (Monatsschr. f. Kinderheilk. **33**. 320—29. 1926; Ber. ges. Physiol. **38**. 488. Tübingen, Univ.-Kinderklin. Ref. GRÖRGY.)

JOËL.

A₂. Elektrochemie. Thermochemie.

O. Scarpa, *Der elektrische Widerstand beim Übergang Elektrode—Elektrolyt.* Es wird eine neue Methode zur Messung des Übergangswiderstandes angegeben u. Messungen an Elektroden aus *Pt, Pd, Au, Ag, Cu, Ni, Fe, Pb, Graphit* u. *Retortenkohle* in *NaOH* u. *H₂SO₄* bei Stromdichten des polarisierenden Stromes bis 150 Amp./qdm u. anod. u. kathod. Polarisation mitgeteilt. Wenn der polarisierende Strom konstant ist, ändert sich der Übergangswiderstand mit der Zeit im allgemeinen kontinuierlich; schließlich wird bei kathod. Polarisation vielfach (*Ni* in *H₂SO₄*, *Ni, Pb, Fe, C, Pt* in *NaOH*) ein Zustand erreicht, wo die Übergangswiderstand—Stromdichtekurve sich zeitlich nicht mehr ändert. Bei anod. Polarisation wird dieser Zustand fast nie erreicht. Es treten Hysteresiserscheinungen auf. Im Gegensatz zur kathod. Polarisation erheben sich die bei anod. Polarisation zu aufeinanderfolgenden Zeiten erhaltenen Kurven immer mehr über die Stromdichteachse, wahrscheinlich im Zusammenhang mit Passivitätsphänomenen u. Korrosion. Der Übergangswiderstand ändert sich bei Stromumkehrung plötzlich erheblich; er ist im allgemeinen zu Beginn der Elektrolyse, bei den sehr kleinen Stromdichten, sehr hoch u. kann mehrere Ω pro qcm Elektrodenfläche betragen; nur bei platinierter *Pt* ist auch zu Beginn der Übergangswiderstand nur einige Tausendstel Ω . Mit steigender Stromdichte fällt der Übergangswiderstand schnell, nimmt aber bei sehr hohen Stromdichten wieder zu. Die Oberflächenbeschaffenheit der Elektroden spielt eine erhebliche Rolle. Der Einfluß von Kolloiden (*Leim* u. a.) hängt wahrscheinlich mit den durch sie bewirkten Änderungen der Überspannung zusammen. — Die beobachteten Erscheinungen lassen sich im wesentlichen durch die Bldg. von Gashäuten auf den Elektroden erklären. (*Chim. et Ind.* 16. Sonder-No. 3 II. 488—91. 1926. Turin.) KRÜGER.

Felix Joachim v. Wiśniewski, *Die magnetischen Suszeptibilitäten von O₂ und N₂.* Das vom Vf. benutzte Modell der zweiatomigen Molekel (vgl. *Ztschr. Physik* 37. 126; C. 1926. II. 1114) führt zu richtigen Zahlenwerten der paramagnet. Suszeptibilität von *O₂* u. der diamagnet. Suszeptibilität von *N₂*. Eine Neuberechnung der Suszeptibilitäten von *Ar* u. *Ne* unter Berichtigung eines in der früheren Ableitung (*Ztschr. Physik* 39. 299; C. 1926. II. 2872) vorhandenen Rechenfehlers liefert mit der Erfahrung gut übereinstimmende Werte. (*Ztschr. Physik* 41. 385—94. Lazin.) LESZYNSKI.

J. D. Hanawalt und **L. R. Ingersoll**, *Unmagnetische Filme aus Eisen, Nickel und Kobalt.* (Vgl. INGERSOLL u. DE VINNEY, *Physical Rev.* [2] 26. 86; C. 1925. II. 1415.) Die Unters. der unmagnet. Schichten von *Ni*, die durch Zerstäuben in *H₂* erhalten wurden, wurde auch auf *Fe* u. *Co* ausgedehnt. Die letzten beiden Metalle gaben in *H₂* zerstäubt keine unmagnet. Schichten, wohl aber in *He*. *Ni* gibt auch in *Ar* unmagnet. Filme. In allen Fällen werden diese Filme durch Erhitzen auf 350° oder darüber im Vakuum oder in Luft stark ferromagnetisch. Die Röntgenstrahlenunters. der garnicht vom Glas entfernten Schichten ergab, daß die unmagnet. Filme im allgemeinen dieselbe Krystallstruktur haben wie nach dem Erhitzen nur mit einem größeren Gitterraum. Die Erweiterung kann ungefähr 20% betragen. In den meisten Fällen ist das Gitter der nach dem Erhitzen magnet. Schichten das n. des Metalls. Vf. erklären dieses Verh. durch Okklusion großer Mengen Gase, *H₂*, *He* oder *Ar*, durch die Metalle während der Zerstäubung, u. zwar wird angenommen, daß die Gase in den Metallen nicht, wie der *H₂* im *Pd*, einfach gelöst sind, sondern daß sie mit ihnen eine chem. oder quasi-chem. Verb. eingehen. Eine Stütze für diese Auffassung wird darin erblickt, daß, wenn das Erhitzen genau kontrolliert wurde, ein Teil der Probe zum reinen Metall reduziert werden konnte, während der Rest unverändert blieb. Die Röntgenbilder zeigen beide Gitterformen gleichzeitig. Der Einwand, daß etwa, durch geringe Spuren von *O₂* im Gas das Metall als Oxyd niedergeschlagen wird, wird durch Verss. an *Co* zurückgewiesen. (*Nature* 119. 234—35. Madison [Wis.], Univ.) E. JOSEPHY.

R. Ceder, *Viscositäts- und Schmelzpunktsbestimmungen in der Oxalsäurereihe. Beiträge zur Kenntnis der alternierenden Eigenschaften der homologen Reihen.* Vf. hat die Viscosität u. FF. der Dimethyl- u. Diäthylester der Oxalsäurereihe von der Oxalsäure bis zur Sebacinsäure gemessen. Die Präparate waren durch Vakuumdest. gereinigt. Die Viscositätsmessungen wurden bei 20° ausgeführt. Bei der Best. der FF. der Ester wurden die bei n. Temp. festen Körper ausgenommen. Es wurden folgende Meßdaten für F. u. Viscosität η erhalten:

| | Dimethylester | | Differenz | Diäthylester | | Differenz |
|-----------------|---------------|---------|-----------|--------------|---------|-----------|
| | F. korr. | η | | F. (korr.) | η | |
| Oxalsäure . . . | — | fest | | —41,7° | 0,01979 | |
| Malonsäure . . | —59,6° | 0,02213 | | —51,4° | 0,02135 | 0,00156 |
| Bernsteinsäure | +20° | 0,02816 | | —21,8° | 0,02755 | 0,00620 |
| Glutarsäure . . | —37,4° | 0,02711 | 0,00603 | —24,1° | 0,02862 | 0,00107 |
| Adipinsäure . . | + 8,5° | 0,03292 | —0,00105 | —21,4° | 0,03568 | 0,00706 |
| Pimelinsäure . | —20,6° | 0,03666 | 0,00581 | —23,8° | 0,04024 | 0,00456 |
| Korksäure . . . | — 3,1° | 0,04181 | 0,00374 | + 5,9° | 0,04453 | 0,00429 |
| Azelainsäure . | — 3,9° | 0,04996 | 0,00515 | —18,5° | 0,05203 | 0,00750 |
| Sebacinsäure . | — 3° | fest | 0,00815 | über +5,1° | 0,06097 | 0,00894 |

Die beiden Differenzkolonnen zeigen im Anfang abwechselnd Zu- u. Abnahme. Das Hinzukommen einer CH₂-Gruppe vergrößert die Viscosität. Eine Ausnahme bildet der Glutarsäuredimethylester, woraus folgt, daß die Differenz zwischen dem Glutarsäuredimethylester u. Bernsteinsäuredimethylester negativ ist. Auch bei den FF. macht sich die Zu- u. Abnahme durchgehends bemerkbar. Der Malonsäuredimethylester war noch bei —84° eine trübe sirupartige M., die bei —59,6° (korr.) wieder in eine durchsichtige klare Fl. übergang. Der Malonsäurediäthylester bildet noch bei —73° eine dicke M., die bei —51,4° (korr.) wieder leicht fl. wird. Vielleicht bilden diese beiden Ester fl. Krystalle. (Annales Universitatis Fennicae Aboensis. Serie A. 2. No. 4. 14 Seiten. 1926. Sep.)

E. JOSEPHY.

F. Sauerwald, H. Patalong und H. Rathke, *Über die Beeinflussung der Verdampfungsgeschwindigkeit durch Kaltbearbeitung mit einer Notiz über die Schmelz- und Umwandlungspunkte kalt bearbeiteter Metalle. (Zur kinetischen Theorie von Kaltbearbeitung und RekrySTALLISATION.)* (Vgl. S. 945.) Kalt bearbeitete Zn- u. Ag-Bleche ergeben eine größere Verdampfungsgeschwindigkeit als ausgeglühte. Zn-Bleche mit großen Krystalliten weisen eine geringere Verdampfungsgeschwindigkeit auf als solche mit kleinen Krystalliten. Verss. über Umwandlungspunkte im festen Zustand ließen keinen Einfluß der Kaltbearbeitung erkennen. Verss. über die Beeinflussung der FF. lassen einen Effekt der Kaltbearbeitung nicht ausgeschlossen erscheinen. Bei Al wurde im Mittel eine Erniedrigung um 2°, bei Pb u. Zn eine solche um 1° gefunden. — Die Ergebnisse werden auf Grund der kinet. Theorie der Kaltbearbeitung u. RekrySTALLISATION diskutiert (vgl. Ztschr. Elektrochem. 29. 79; C. 1923. III. 607). Mögliche Wrkgg. der Kaltbearbeitung sind: — 1. Begünstigung des Atomaustausches, hervorgerufen durch günstige Orientierung von Ebenen maximaler Schwingungsamplituden u. Krystallisationsgeschwindigkeit, — 2. Vermehrung der Atome mit besonders großen Schwingungsamplituden, bewirkt durch elast. Deformation von Teilen des Gitters, und — 3. Auftreten von Atomen mit nicht ganz regulären Beziehungen zu dem angrenzenden homogenen Gitterbereich sowie Auftreten kleiner instabiler Gitterbereiche mit merklich höherem Dampfdruck infolge weitgehender Unterteilung durch Gleitebenen. (Ztschr. Physik 41. 355—77. Breslau, Techn. Hochsch.) LESZYNSKI.

Nicolas Perrakis, *Über die spezifischen Wärmen einer nicht kondensierten hinreichend abgekühlten Phase.* Vf. betrachtet das Gebiet der tiefen Temp., bei welchen die spezif. Wärme der kondensierten Phase prakt. Null ist. Er nimmt an, daß in diesem

Gebiet die Größe L/T (L = latente Verdampfungswärme, T = Kp.) einer Substanz unter verschiedenen Drucken ebenso von der Temp. abhängt, wie für verschiedene Substanzen unter gleichem Druck von 760 mm Hg. Da diese letztere Funktion (= Temperaturabhängigkeit der TROUTONschen Konstante) bekannt ist, so kann die Temperaturabhängigkeit von L u. daraus die Differenz der spezif. Wärmen der beiden Phasen $(c_p)_{gas} - (c_p)_{fl}$ ermittelt werden. Da $(c_p)_{fl}$ ca. Null ist, so ergibt sich auf diese Weise $(c_p)_{gas}$ u. zwar zu 4,39 cal/grad. Dieser Wert stimmt hinreichend genau mit der c_p einatomiger Gase überein. Bei den tiefen Temp. muß als die c_p aller Gase auf die der einatomigen sinken. (Compt. rend. Acad. Sciences 184. 28—30.) BKM.

K. d'Huart, *Die spezifische Wärme fester Brennstoffe*. Es werden die Messungen der spezif. Wärmen von Brennstoffen, die von den verschiedenen Forschern ausgeführt worden sind, zusammengestellt, u. zwar diejenigen des reinen C (Graphit, Holzkohle), des Koks, der Asche, einiger natürlicher Kohlen, u. der flüchtigen Bestandteile. (Zentralblatt Hütten- u. Walzwerke 31. 120—25. Berlin.) LÜDER.

Leon Jean Pierre Keffler und **Francis Clint Guthrie**, *Untersuchung über die Verbrennungswärme der vorgeschlagenen sekundären Eichsubstanzen und über Positions- und optische Isomere*. Die Vf. arbeiten adiab. mit Kombination von elektr. u. Heißwasserheizung; Anordnung der Rührer in exzentr. Anbau wie DICKINSON; doppelwandiges Calorimeter mit KROEKER-Bombe ganz unter W.; Zündung mit dünnem Pt-Draht u. Baumwollfaden; Wasserwert 3426 + 325. Die Temp.-Messung geschieht mit einem auf Wasserstoffskala geeichten BECKMANN-Thermometer. Da ein solches nach Mitteilung des National Physical Laboratory nur auf 0,002° genau geeicht werden kann (!), wird stets der gleiche Ausgangs- u. Endpunkt benutzt u. bei genau der gleichen Temp. (15,38—18,38°) gemessen, was durch elektr. Heizung leicht zu erreichen ist; Ablesungen mit Fernrohr auf 0,0005°. Ableseintervall 5 Min.; Korrektur für Rührwärme. Angaben der Verbrennungswärmen in 20°-cal. Eichung mit Benzoesäure — Washington (6329 cal₂₀). Häufige Prüfung ließ fast stets Abwesenheit von CO erkennen.

Naphthalin. Zweimal sublimiert: 9614,2 cal₂₀. Größte Abweichung vom Mittel 2 cal. Naphthalin: Benzoesäure 1,5190 (DICKINSON 1,5203, RICHARDS 1,5216, SWIETOSLAWSKI 1,5232, VERKADE 1,5204). — *Salicylsäure*. 2 × aus A., 1 × aus W., 1 × aus Heptan umkrystallisiert, in einer anderen Reihe aus Ä.: 5243,1 cal₂₀. Größte Abweichung vom Mittel 1,9 cal. Der Wert liegt zwischen denen von VERKADE, SWIETOSLAWSKI, ROTH u. dem von BERNER (Journ. chem. Soc., London 127. 2747; C. 1926. I. 2024). — *m-Oxybenzoesäure*, aus W. umkrystallisiert: 5244,2. — *p-Oxybenzoesäure*: 5237,8. — *d-Borneol*, aus A., dann aus Heptan umkrystallisiert, bis $[\alpha]_D$ konstant war: 9499,4; *l-Borneol*, ebenso behandelt: 9503,6. — Naphthalin u. Salicylsäure sind als sekundäre Eichsubstanzen geeignet, Salicylsäure ist wegen ihrer geringeren Flüchtigkeit vorzuziehen. o- u. m-Oxybenzoesäure haben gleichen Energieinhalt, p- weicht außerhalb der Versuchsfehler davon ab; d- u. l-Borneol sind energet. gleichwertig. (Journ. physical Chem. 31. 58—68. Liverpool, Univ.) W. A. ROTH.

Endre Berner, *Das Verhältnis der Verbrennungswärmen von Benzoe- und Salicylsäure*. (Entgegnung auf P. E. Verkae und J. Coops.) Letztere hatten (Journ. chem. Soc., London 1926. 1437; C. 1926. II. 1248) ihren Wert für die Verbrennungswärme von Salicylsäure (5241,7) gegen den kleineren des Vfs. (5237,4) (Journ. chem. Soc., London 127. 2747; C. 1926. I. 2024) aufrecht erhalten. Vf. hat neue Vers. angestellt u. findet das Verhältnis der Verbrennungswärmen von Benzoe- u. Salicylsäure (beide Gewichte aufs Vakuum bezogen) 1,2074, gegen früher 1,2073. Also kann der Unterschied gegen VERKADE u. COOPS nicht an der Eichung des Calorimeters liegen; er kann auch nicht an den Präparaten liegen, da diese ausgetauscht worden sind. Also müssen in den Bestst. systemat. Fehler liegen. Die von VERKADE u. COOPS zu ihren Gunsten herangezogenen Verbrennungswärmen von Naphthalin u. Rohrzucker sind infolge der unbequemen Eigenschaften beider Körper unsicherer als die zur Diskussion

stehenden der beiden festen, nicht flüchtigen Säuren. — Vf. macht von jeder Substanz 11 Bestst. bei 35 Atm. Druck u. ca. 1° Temp.-Erhöhung bei 19°. Mit 6319 cal₁₅ (i. vacuo) für Benzoesäure ergibt sich für *Salicylsäure*, in Luft gewogen 5237,3 cal₁₅ pro g. Das Pt-Widerstandsthermometer erlaubt 0,0001° zu bestimmen. Der Sauerstoff u. die Verbrennungsgase enthielten kein CO. (Journ. chem. Soc., London 1927. 338—41. Trondhjem, Tekn. Høisk.) W. A. ROTH.

A₃. Kolloidchemie. Capillarchemie.

F. Kirchhof, *Über die Einwirkung von Ultraviolettlicht auf Kautschuklösungen in Gegenwart von gelbem Phosphor*. Durch Zusatz von gelbem P zu Bzl.-Kautschuklsgg. tritt bei Ultraviolettbestrahlung Gelbbildung ein. Die Depolymerisation des Kautschuks, die durch Licht hervorgerufen ist, wird durch diese Behandlung rückgängig gemacht. Wie die Einw. von S beim Heißvulkanisieren läßt sich die Einw. von P u. Ultraviolettlicht auf Kautschuk durch Beschleuniger z. B. Zn-Xanthogenat beschleunigen. Zerstreutes Tageslicht wirkt nicht wie das Ultraviolettlicht. Der durch die Lichtwrkg. abgeschiedene amorphe P findet sich in ultramkr. Verteilung im Kautschuk. (Kautschuk 1927. 28—30. Harburg a. Elbe.) EVERS.

C. V. Taylor, *Kataphorese ultramikroskopischer Teilchen im Protoplasma*. Beobachtung des Protoplasmas von Myxomyceten in Dunkelfeld, unpolarisierbare Mikroelektroden, Gleichstrom 4×10^{-6} Amp. Anod. Wanderung der Ultrateilchen. Bei geringerer oder größerer Stromstärke findet entweder überhaupt keine Kataphorese statt oder sie ist nicht eindeutig. (Proc. of the soc. f. exp. biol. a med. 22. 533—36. 1925; Ber. ges. Physiol. 38. 504. Berkeley, Dep. of zool., univ. of California. Ref. PÉTERFI.) JOËL.

Ernst Ullmann, *Experimentelle Beiträge zur Kenntnis der Diffusion in Lösungen*. Es wird eine Verbesserung der FÜRTHSchen Methode (Physikal. Ztschr. 26. 719; C. 1926. I. 815) angegeben, die die Messung von *Diffusionskoeffizienten* gefärbter Lsgg. durch Beobachtungsreihen von 15—30 Min. Dauer mit einer Genauigkeit von etwa 6% gestattet. Messungen an kolloiden Lsgg. von *Neutralrot* u. von *Trypanrot* ergeben die Gültigkeit des FICKSchen Gesetzes, wenn der Diffusionskoeffizient als Funktion der Konz. angesehen wird. Die funktionelle Abhängigkeit wird ermittelt u. durch Extrapolation der Diffusionskoeffizient für unendliche Verdünnung ermittelt. Der Diffusionskoeffizient erwies sich als abhängig von Elektrolytzusätzen. Mit Hilfe der EINSTEINSchen Beziehung wird der Radius der Teilchen (bzw. der Dispersitätsgrad) u. dessen Veränderungen durch die Zusätze ermittelt. Ebenso ergibt sich für *KMnO₄-Lsgg.* bis zu Konz. von einigen % die Gültigkeit des FICKSchen Gesetzes u. eine Abnahme des Diffusionskoeffizienten mit wachsender Konz. Der durch Extrapolation ermittelte Wert für unendliche Verdünnung stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit dem aus Messungen der Ionenbeweglichkeiten mit Hilfe der NERNSTschen Formel errechneten Wert überein. Eine Prüfung des Diffusionsgesetzes für hohe Konz. an Lsgg. von *Eisenzucker* (Ferrum oxydatum saccharatum solubile, MERCK) bis zu 50% ergibt, daß die FICKSche Annahme der einfachen Proportionalität zwischen Diffusionsstrom u. Konz.-Gefälle nicht erfüllt ist u. nur als Grenzgesetz für kleine Gefälle Gültigkeit hat. Es wird eine Beziehung gegeben, durch die sich die Versuchsergebnisse mit einer Genauigkeit von 10% wiedergeben lassen. (Ztschr. Physik 41. 301—17. Prag, Inst. f. theor. Physik d. deutsch. Univ.) LESZYNSKI.

Enoch Swan und **Alexander Robert Urquhart**, *Adsorptionsgleichungen. Eine Literaturübersicht*. (Journ. physical Chem. 31. 251—76.) KRÜGER.

Jitsusaburo Sameshima, *Die Sorption von Gas durch Tierkohle als Lösungsphänomen*. (Vgl. SAMESHIMA u. HAYASHI, The Science reports of the Tōhoku imp. univ. [I] 12. 289; C. 1924. II. 1064.) Messung der Geschwindigkeit der Sorption von CO₂ durch körnige u. gepulverte Zuckerkohle bei 25° ergibt, daß die adsorbierte Menge

in beiden Fällen gleich, aber die Sorptionsgeschwindigkeit bei der letzteren größer ist. Vf. nimmt an, daß sich das CO₂ in der Kohle löst, wobei die gel. Menge nur von der Menge der Kohle, nicht von deren Oberfläche abhängt. Kohlen aus Bambusholz, Ebenholz, Kirschbaumholz, Kork, Kokosnußschale u. Reis, Zuckerkohle, Anthracit, Naphthalinruß, sowie akt. Kohle (KAHLBAUM) haben fast das gleiche Adsorptionsvermögen für CO₂; Sojabohnenkohle u. durch CO-Zers. gewonnener Ruß geben wegen ihres hohen Gehalts an Verunreinigungen etwas andere Werte. Die Ergebnisse lassen sich nur durch die Lösungs-, nicht durch die Adsorptionstheorie deuten. Die Sorption von CO₂ durch Bambuskohle bei verschiedenen Temp. u. Drucken entspricht nicht der FREUNDLICHschen Gleichung; die aufgenommene CO₂-Menge ist größer, als nach dem HENRYschen Gesetz zu erwarten wäre. Die „Löslichkeit“ von CO₂ in 1 g Zuckerkohle bei 25° u. 760 mm Hg, d. h. die unter diesen Bedingungen aufgenommene Menge, beträgt 54,0 ccm. (Bull. chem. Soc. Japan 2. 1—10. Tokyo, Imp. Univ.) KRÜ.

S. E. Sheppard, *Adsorption von Farbstoffen an Silberhalogenide: eine Berichtigung.* (Vgl. S. 1134.) Infolge eines Rechenfehlers ist die Zahl der bei der Sättigung adsorbierten Farbstoffmoll. bei $p_H = 5,5$ zu 1 pro 20 Ionen angegeben, während es richtig 1 adsorbiertes Farbstoffmol. auf 2 Ionen in der Gitterfläche heißen muß. (Nature 119. 281. Rochester [N. Y.], Eastman Kodak Co.) E. JOSEPHY.

S. Ghosh und N. R. Dhar, *Untersuchungen über Adsorption.* XVII. (XIV. vgl. Journ. physical Chem. 30. 830; C. 1926. II. 997.) Für die Koagulation von Sb₂S₃-Sol durch AgNO₃, Chininchlorhydrat, Strychninchlorhydrat, Methylenblau u. [Co(NH₄)₄·CO₂]NO₃ gilt die allgemeine Verdünnungsregel (Zunahme des Flockungswertes mit zunehmender Solkonz.). Positiv geladenes Sn(OH)₄-Sol war sehr instabil gegen KBr, KCl u. K₂SO₄ u. verhielt sich bei der Verd. n. Die Flockungswerte für negativ geladenes MnO₂-Sol fallen in der Reihenfolge KOH > NaCl > K₂SO₄ > KJ > KCl, KBr > KNO₃ > HCl > AgNO₃ > MgCl₂, MgSO₄ > Al(NO₃)₃ > CuSO₄ > BaCl₂ > Th(NO₃)₄; bei Verd. des Sols gilt in allen Fällen außer bei KOH, wo der Flockungswert prakt. konstant bleibt, die n. Verdünnungsregel. Vff. schließen daraus auf starke Adsorption der OH'. Wenn größere Mengen Fe⁺⁺⁺, Al⁺⁺⁺ oder Th⁺⁺⁺-Ionen auf einmal zugesetzt werden, tritt Umladung des negativen MnO₂-Sols ein. Die Flockungswerte für das positiv geladene Sol fallen in der Reihenfolge CuCl₂ > AgNO₃ > KCl > KBr > KNO₃ > CuSO₄ > KMnO₄ > MgSO₄ > K₂SO₄. Cu⁺⁺- u. Ag⁺-Ionen werden anscheinend beträchtlich adsorbiert; daher ist auch für die Koagulation durch CuCl₂ u. AgNO₃ die allgemeine Verdünnungsregel nicht erfüllt. Best. der durch positiv geladenes MnO₂-Sol u. frisch gefälltes MnO₂ bei verschiedener Solkonz. bzw. verschiedener MnO₂-Menge adsorbierten Menge Cu⁺⁺ u. Cl⁻ ergibt, daß das Verhältnis der Adsorption des Cu⁺⁺ zu derjenigen des Cl⁻ mit abnehmender Solkonz. bzw. MnO₂-Menge wächst. Wird für AgNO₃ u. CuCl₂ die Adsorption der Anionen als Differenz der den adsorbierten Kationen äquivalenten u. der tatsächlich in Freiheit gesetzten Säuremenge berechnet, so findet man, daß das Verhältnis der Adsorption des Kations zu derjenigen des Anions mit abnehmender MnO₂-Menge steigt. Positiv geladenes Al(OH)₃-Sol verhält sich bei Verd. gegenüber KCl, K₂C₂O₄, K₂SO₄, K-Citrat, K₃Fe(CN)₆ u. K₄Fe(CN)₆ n.; das gleiche trifft für V₂O₅-Sol u. KCl, NaCl, BaCl₂ u. Al(NO₃)₃ u. für Th(OH)₄-Sol u. KBrO₃, K₂SO₄ u. K₄Fe(CN)₆ zu. Das Filtrat vom koagulierten V₂O₅ zeigt saure Rk. Bei der Koagulation von Preußischblau-Sol durch KCl in Ggw. von K₄Fe(CN)₆ sind die Abweichungen von der Verdünnungsregel noch größer als bei Abwesenheit von K₄Fe(CN)₆. Die Flockungswerte für Uranylferrocyanid-Sol [durch Eingießen einer verd. Uranylnitratlsg. in verd. K₄Fe(CN)₆-Lsg. u. Dialyse hergestellt; das dialysierte Sol enthält beträchtliche Mengen K₄Fe(CN)₆] fallen in der Reihenfolge: K₄Fe(CN)₆ > K₂SO₄ > KCl > MgCl₂ > BaCl₂ > Al(NO₃)₃ > Th(NO₃)₄; bei Verd. ist der Flockungswert von KCl oder K₂SO₄ prakt. konstant, derjenige von K₄Fe(CN)₆ steigt. Uranylferrocyanidsol ist nur bei Überschuß von K₄Fe(CN)₆ be-

ständig, ein kleiner Überschuß von Uranylнитrat bewirkt sofortige Koagulation, desgleichen auch ein sehr großer $K_4Fe(CN)_6$ -Überschuß. Beim Schütteln des gewaschenen Uranylferrocyanidnd. mit verd. $K_4Fe(CN)_6$ -Lsg. werden Spuren Alkali, beim Schütteln mit verd. Uranylнитratlsg. merkliche Mengen Säure (Adsorption von UO_2^{+} -Ionen) frei. Die Reihenfolge der Flockungswerte für *Dammarharzsol* ist: *Na-Acetat* > K_2SO_4 , $NaCl$ > KCl > KNO_3 > NH_4Cl > $BaCl_2$, $SrCl_2$ > HCl , HNO_3 > $Al(NO_3)_3$; *Mastixsol* gibt ähnliche Resultate. Das negativ geladene *Dammarharzsol* wird durch größere Mengen $Al(NO_3)_3$ umgeladen; die allgemeine Verdünnungsregel ist nur bei $Al(NO_3)_3$, aber nicht bei 1- u. 2-wertigen Kationen anwendbar. Ebenso verhielt sich *Gummigutsol* gegenüber KCl , $BaCl_2$ u. $Al(NO_3)_3$. Die zur Koagulation eines nach der Methode von WEIMARN hergestellten, sehr instabilen *S-Sols* notwendigen KCl - u. $BaCl_2$ -Mengen nehmen mit steigender Verd. ab. *Au-Sol* nach ZSIGMONDY folgt bei KCl , KNO_3 , $BaCl_2$ u. $Al(NO_3)_3$ der allgemeinen Verdünnungsregel, während der Flockungswert von KOH u. $K_2C_2O_4$ bei Verd. konstant ist; die Flockungswerte fallen in der Reihenfolge KCl > KNO_3 > KOH > $K_2C_2O_4$, die beiden letzten sind viel wirksamer als die beiden ersten. Vff. schließen daraus auf starke Adsorption der OH' u. C_2O_4'' . Für *Ag-Sol* nach KOHLSCHÜTTER gilt die Verdünnungsregel bei $Al(NO_3)_3$, nicht bei KNO_3 , $NaOH$ u. $Ba(NO_3)_2$; bei $Ba(NO_3)_2$ bleibt der Flockungswert bei Verd. konstant, bei KNO_3 u. besonders bei $NaOH$ steigt er. — Die allgemeine Verdünnungsregel wird stets dann erfüllt, wenn die Sole die gleichgeladenen Ionen des flockenden Elektrolyten adsorbieren. (Journ. physical Chem. 31. 187—206. Allahabad [Indien], Univ.)

KRÜGER.

Emil Hatschek, *Die scheinbare Viscosität kolloidaler Lösungen*. Im Anschluß an eine Arbeit von MC BAIN (Journ. physical Chem. 30. 239; C. 1926. I. 2550) untersucht Vf. die Richtigkeit der in der zitierten Arbeit gemachten Annahmen. Vf. glaubt, auf Grund vieler Tatsachen annehmen zu müssen, daß eine von BAIN angenommene Konglomeration der Teilchen bei stark viscosen Solen nicht wahrscheinlich ist, zumal sich selbst unter dem Ultramikroskop mit Hilfe der Azimutblende von SZEGVARI nichts von alledem erkennen läßt. Man kann hierbei auch von einer Näherung der Teilchen aneinander nichts feststellen. Die Möglichkeit u. die Wahrscheinlichkeit der HATSCHEK'schen Formel, betreffend das Volumen der dispersen Phase, wird durch Vers. über die Quellung an Gelatine u. an Kautschuk gestützt. Zugleich damit wird festgestellt, daß Gummi, in Lsgg., in denen er stärker quillt, auch höher viscose Sole erzeugt; dagegen in Lösungsm., in denen er weniger quillt, können nur geringer viscose Sole erhalten werden, was ebenfalls mit den Annahmen des Vf. übereinstimmt. Die Annahmen BAIN's, die große Viscosität durch Zugkräfte erklären zu können, werden ebenfalls widerlegt. (Journ. physical Chem. 31. 383—92. London.)

HAASE.

S. Visco, *Beziehung zwischen Viscosität und elektrolytischer Dissoziation kolloidaler Lösungen*. I. Mitt. *Über das Verhalten von Gelatinehydrosolen vor und nach Behandlung mit proteolytischen Substanzen*. Im OSTWALD'schen Viscosimeter wurden die Viscositätswerte salzsaurer Gelatinelsgg. nach Einw. von *Trypsin* u. ohne *Trypsin* miteinander verglichen. Von $pH = 4,6$, dem isoelekt. Punkte der Säuregelatinelsg. ausgehend nimmt die Viscosität mit zunehmenden HCl -Mengen zu, erreicht bei $pH 2,8$ ein Maximum u. fällt bei weiterem HCl -Zusatz wieder ab. Bei *Trypsin*einw. tritt auch bei Werten von $pH 2,8$ keine Beeinflussung der Viscosität ein. Die ohne *Trypsin* beobachteten Viscositätsänderungen werden daher nicht auf Änderungen der elektrolyt. Dissoziation zurückgeführt, sondern auf Zustandsänderungen in der Eiweißlsg., vielleicht im Sinne der Anwesenheit submikroskop. Eiweißteilchen. (Arch. di science biol. 8. 471—79. 1926; Ber. ges. Physiol. 38. 484. Roma, Istit. di chim. fisiol., univ. Ref. FRÖHLICH.)

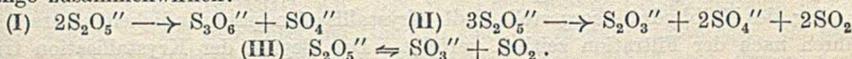
JOËL.

B. Anorganische Chemie.

J. B. Menke, *Reduktionen mit Essigsäureanhydrid*. (Vgl. S. 1806.) Während krystallwasserhaltige Chloride u. Sulfate mit *Essigsäureanhydrid* bei ziemlich niedriger Temp. in kurzer Zeit entwässert werden, hat längeres Erhitzen der Chloride u. Sulfate von *Cu* u. zweiwertigem *Hg* die Red. dieser Verbb. zu Cupro- u. Mercuroverbb. zur Folge. Bei längerem Erhitzen von *Hg*-Salzen mit Essigsäureanhydrid erhält man eine komplexe Mercuroverb. von rubinroter Farbe. Mercurosulfat spaltet beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid sehr bald *Hg* ab. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 45. 908—13. 1926. Groningen.)

K. WOLF.

F. Foerster und **G. Hamprecht**, *Beiträge zur Kenntnis der schwefligen Säure und ihrer Salze*. V. Mitt. *Das Verhalten der Pyrosulfite in der Hitze*. (IV. vgl. S. 708.) Es wurde die Zers. des krystallisierten *Kaliumpyrosulfits* bei verschiedenen Temp. von 150° an aufwärts verfolgt. Beim Zerfall des S_2O_5'' können folgende primäre Vorgänge zusammenwirken:



Im Anfang der Zers. bei 150° ist Vorgang (I) die Hauptrk., mit steigender Temp. tritt er auch im Anfang immer mehr zurück, u. bei 220° ist er nicht mehr nachweisbar. Primär entsteht ein gelblich gefärbtes Prod., das sich in W. sofort farblos zu Trithionat löst, diesem vermutlich koordinativ isomer ist. Vorgang (II) nimmt mit steigender Temp. immer mehr zu u. ist oberhalb 250° allein der primäre Vorgang. Vorgang (III) tritt erst oberhalb 200° hervor u. auch dann nur, wenn der Partialdruck des durch (II) gebildeten SO_2 niedrig gehalten wird. Er wird also durch Überleiten eines indifferenten Gasstromes über das Pyrosulfit um so mehr begünstigt, je größer dessen Strömungsgeschwindigkeit ist u. wird andererseits verhindert, wenn das nach (II) erzeugte SO_2 über dem Salz bleibt. An die Rkk. (I) bis (III) schließen sich Folgevorgänge an: $An(I): S_3O_6'' \longrightarrow SO_4'' + SO_2 + S$ (IV); $An(II): 2S_2O_3'' + SO_2 \longrightarrow 2SO_4'' + 3S$ (V) u. $4S_2O_3'' \longrightarrow 3SO_4'' + S''_{1+4}$ (VI); $An(III): 4SO_3'' \longrightarrow 3SO_4'' + S''$ (VII). (IV) tritt ein, sobald die Menge des Trithionats (bzw. seines Isomeren) einen gewissen Betrag erreicht hat u. bringt das im Anfang der Zers. entstandene S_3O_6'' zum Verschwinden, noch bevor das letzte Pyrosulfit zers. ist; je höher die Temp., um so niedriger liegt der Betrag an S_3O_6'' , bei dem (IV) einsetzt. — (V) begleitet (II) um so erheblicher, je höher der Partialdruck an SO_2 steigt. Bei 220° im geschlossenen App. oder oberhalb 250—400° auch im langsamen N_2 -Strom beherrschen (II) u. (V) die Zers. vollständig. Die Vereinigung der Vorgänge (I) u. (IV) sowie (II) u. (V) ergibt in beiden Fällen: $2S_2O_5'' \longrightarrow 2SO_4'' + S + SO_2$ (VIII). Der durch (IV) u. (V) auftretende freie S geht also seiner Menge nach zunächst zurück, wenn die Temp. von 150° an steigt, erreicht bei 220° fast den Wert 0, soweit der Vorgang (V) noch ausgeschlossen ist, u. steigt dann stetig an, bis schließlich unter den Rk.-Prodd. auch das Thiosulfat verschwindet u. nur die Prodd. von (VIII) vorhanden sind. Bei höherem SO_2 -Druck tritt dieser Endzustand schon bei 220° ein. — Vorgang (VI) tritt erst oberhalb 400° ein u. nur dann, wenn diese Temp. erreicht wird, bevor nach (V) alles Thiosulfat zerstört ist. — Vorgang (VII) hat erst von 550° an eine merkliche Geschwindigkeit u. auch nur dann, wenn bis zu dieser Temp. schon Sulfid entstanden ist. — Die Zers. von $Na_2S_2O_5$ liefert qualitativ dieselben Prodd. wie das K-Salz, quantitativ unterscheiden sie sich aber dadurch, daß beim Na-Salz die Dissoziationswärme für (III) sehr viel kleiner u. der Dissoziationsdruck des SO_2 demgemäß viel höher ist als beim K-Salz, so daß (III) schon von 150° an der Hauptzers.-Vorgang ist. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 158. 277—315. 1926. Dresden, Techn. Hochsch.)

E. JOSEPHY.

L. Chassevent, *Untersuchungen über das Calciumsulfat*. II. *Über die übersättigten Lösungen des Calciumsulfats ohne und mit Zusatz von Salzen*. (I. vgl. S. 987.) Übersätt.

Lsgg. von $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ wurden durch Lösen wasserfreien, bei 300° getrockneten CaSO_4 hergestellt. Außer der spezif. Leitfähigkeit wurde dann die Löslichkeit bei verschiedenen Temp. bestimmt. Erstere zeigt bei dem Halhydrat zwischen 35° u. 40° ein Maximum, außerdem schwankt sie zwischen 16° u. 20° sehr stark. Zur Best. der Krystallisation des Halhydrats wurde bei $16,5^\circ$ in eine frische gesätt. Lsg. desselben CO_2 eingeleitet u. die Konz. der Lsg. zeitlich verfolgt. Nach 3 Min. enthielt sie $0,960\%$ CaSO_4 , nach 64 Min. $0,880\%$ CaSO_4 nach 254 Min. $0,475\%$ u. nach 25 Stdn. $0,200\%$. Dasselbe wurde unter Zusatz wechselnder Mengen $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ getan. Dabei sinkt die Löslichkeit rascher, u. zwar betragen die Werte nach 5 Min. $0,800\%$, nach 64 Min. $0,465\%$ u. nach 285 Min. $0,284\%$ für einen Zusatz von $0,1\%$ $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Die Kurven streben alle auf einen Punkt zu, der Löslichkeit des $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Impft man eine übersätt. Lsg. des Semihydrats mit Gipskrystallen, so tritt sofortige Krystallisation ein. Die Konz. verändert sich sehr rasch proportional der Zeit, u. zwar um so rascher, je mehr $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ zugefügt wurde. Um die Abhängigkeit der Krystallisationsgeschwindigkeit von der Temp. festzustellen, wurde eine Lsg. des Halhydrats hergestellt u. die Krystallisationsgeschwindigkeit bei starkem Rühren nach der Filtration zeitlich verfolgt. Der Beginn der Krystallisation tritt um so später ein, je höher die Temp. ist; bei $16,5^\circ$ nach 26 Min., bei 60° nach 65 Min. u. bei 77° nach 85 Min. Keime von $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, welche nach einigen Min. in die Lsg. geworfen wurden, beschleunigten die Krystallisation stark bei niedrigen Temp. (bis 50°), bei höheren Temp. ist ihre Wrkg. viel schwächer. Langsame Temp.-Erhöhung beschleunigt die Krystallbildg. sehr stark, wobei sich aus der gesätt. Lsg. des Halhydrats bei der Erhöhung von 20 auf 60° oder von 20 auf 80° das Dihydrat ausscheidet. Keime des Halhydrats u. wasserfreien CaSO_4 haben keinen Einfluß auf die Krystallisationsgeschwindigkeit von Dihydratlsgg. Die Fehlerquellen bei der Best. der Löslichkeit des Gipses, welche durch die Anwesenheit von Halhydrat entstehen, werden besprochen. Weiter wurde der Einfluß von Salzen u. Säuren auf die Krystallisationsgeschwindigkeit übersätt. Lsgg. untersucht u. dabei festgestellt, daß Stoffe, welche die Konz. der SO_4 -Ionen erhöhen, auch eine Beschleunigung der Krystallisation hervorrufen. Verd. Säuren, welche keine Fällung mit CaSO_4 geben, beschleunigen die Hydratation. Die Krystallisation des Gipses kann durch eine in der gesätt. Lsg. stattfindende Krystallisation anderer Stoffe verhindert oder beschleunigt werden, wenn zwischen dem Halb- oder Dihydrat u. dem zugesetzten Salz (K_2SO_4 , KCl) Zwischenverb., welche beständig sind oder wieder zerfallen, entstehen oder durch Rkk. zwischen dem gelösten Salz u. den Verunreinigungen des CaSO_4 [CaO u. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$]. (Ann. Chim. [10] 6. 313—51. 1926.)

ENSZLIN.

H. Křepelka und J. Červinka, *Über das Magnesiumperoxyd $\text{MgO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$* . Durch Einw. von $\text{Mg}(\text{OH})_2$ auf eine äth. Lsg. von konz. H_2O_2 erhalten Vff. eine Verb., die sie als Zwischenprod. zwischen $\text{MgO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ u. $\text{MgO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ auffassen. Diese hygroskop. Substanz geht durch Wasseraufnahme über in das Dihydrat $\text{MgO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, das seinerseits wieder übergeht in die Verb. $\text{MgO}_2 \cdot \text{MgO} \cdot \text{H}_2\text{O}$; jedoch wurde in einem Falle auch eine Verb. $4(\text{MgO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}) \cdot \text{MgO}$ isoliert. Bei Wasserabwesenheit zersetzt sich die ersterwähnte hygroskop. Substanz unter O_2 -Abgabe zu einem Gemisch von sehr schwer definierbaren Körpern, ähnlich dem, das durch Einw. von H_2O_2 auf trockenes $\text{Mg}(\text{OH})_2$ entsteht. Additionsverb. von H_2O_2 an $\text{Mg}(\text{OH})_2$ u. an die Peroxyde wurden nicht beobachtet. (Časopis československého lékarnictva VI. No. 11 bis 12. 14 Seiten Sep.)

RAECKE.

E. Wedekind, *Alterungserscheinungen in mehreren Stufen*. Gekürzte Wiedergabe der nach Ber. Dtsch. chem. Ges. (vgl. S. 1808) referierten Arbeit. (Naturwiss. 15. 163—64. Hann.-Münden, Forstl. Hochsch.)

E. JOSEPHY

Theodor Ziener, *Das Quecksilber, seine Verwendung und seine Reinigung*.

Zusammenfassende Darst., Beschreibung u. Skizze eines App. zur Dest. des *Hg* im Vakuum. (Glas u. Apparat 8. 33—35. 41—42. Melsungen.) JUNG.

D. Organische Chemie.

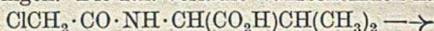
Albert Kirrmann, *Verfahren für die Synthese von α -Bromaldehyden*. Diese kaum bekannten Verbb. erhält man ziemlich leicht, wenn man die Komponenten sozusagen in statu nascendi aufeinander wirken läßt, d. h. den Aldehyd in Form seines Acetals u. das Br als PCl_3Br_2 . Es spielt sich folgende Rk. ab:

$\text{R} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OR}')_2 + 2 \text{PCl}_3\text{Br}_2 = \text{R} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHO} + 2 \text{R}'\text{Br} + \text{HBr} + \text{POCl}_3 + \text{PCl}_3$.
Die Methylacetale werden meist völlig verseift, die Äthylacetale sind beständiger. Die Methylacetale des Isovaler- u. Önanthaldehyds sowie das Äthylacetal des *n*-Valeraldehyds liefern mindestens 60% Ausbeute. — Bei den niederen Gliedern geht die Rk. leicht weiter. So erhält man im Falle des *n*-Butyraldehyds leicht den *Dibrombutyraldehyd*, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CBr}_2 \cdot \text{CHO}$, $\text{Kp}_{17} 53^\circ$, $\text{D}^{21} 1,862$, $n_{\text{D}}^{21} = 1,5098$, der eine Bisulfitverb. bildet. — Bei den untersten Gliedern sind die Acetale beständiger. So liefert das des Propionaldehyds außer dem gewünschten Bromaldehyd auch dessen *Acetal*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}(\text{OCH}_3)_2$, $\text{Kp}_{16} 49-50^\circ$, $\text{Kp}_{70} 151-152^\circ$ (korr.), $\text{D}^{20} 1,360$, $n_{\text{D}}^{20} = 1,4482$ (vgl. WOHL, Ber. Dtsch. chem. Ges. 41. 3605 [1908]). — Das Verf. ist prakt. verwendbar von C_4 ab u. gibt von C_5 ab gute Ausbeuten. Die neuen Verbb. sind farblos, bräunen sich sehr langsam, geben mit SCHIFFS Reagens Violettfärbung u. leicht Bisulfitverb. Die ersten Glieder riechen stechend u. tränenreizend, die höheren widerlich. — $\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHO}$, $\text{Kp}_{70} 109-110^\circ$, $\text{Kp}_{80} 52-54^\circ$, $\text{D}^{20} 1,592$, $n_{\text{D}}^{20} = 1,4813$. — $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHO}$, $\text{Kp}_{15} 33^\circ$, $\text{D}^{20} 1,469$, $n_{\text{D}}^{20} = 1,4683$. — *n*- $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHO}$, $\text{Kp}_{12} 49^\circ$, $\text{D}^{20} 1,368$, $n_{\text{D}}^{20} = 1,4640$. — *i*- $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHO}$, $\text{Kp}_{14} 43-44^\circ$, $\text{D}^{21} 1,353$, $n_{\text{D}}^{21} = 1,4610$. — *n*- $\text{C}_6\text{H}_{11} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHO}$, $\text{Kp}_{11} 80^\circ$, $\text{D}^{20} 1,256$, $n_{\text{D}}^{20} = 1,4652$. (Compt. rend. Acad. Sciences 184. 525—27.) LINDENBAUM.

P. E. Verkade, *Einige Beobachtungen über die Oxydation der Ricinolsäure mit Salpetersäure; über die für die Bildung der Korksäure günstigen Bedingungen*. VERKADE, HARTMAN u. COOPS (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 45. 373; C. 1926. II. 354) hatten gefunden, daß bei der Oxydation von roher *Ricinolsäure* mit HNO_3 mehr *Korksäure* als *Azelainsäure* entsteht. Ähnliche Beobachtungen haben DAY, KON u. STEVENSON (Journ. chem. Soc., London 117. 641; C. 1920. III. 445) u. CARMICHAEL (Journ. chem. Soc., London 121. 2545; C. 1923. I. 502) gemacht, während andere Autoren das umgekehrte berichten. Um Klarheit zu gewinnen, hat Vf. eine Reihe von Verss. ausgeführt, welche zeigten, daß die bei der HNO_3 -Oxydation der *Ricinolsäure* erhaltenen Säuregemische nur aus genannten beiden Säuren bestehen. Die Zus. der Gemische wird am besten durch Best. der Verbrennungswärmen (l. c.) ermittelt. Es ergaben sich folgende Richtlinien: 1. Unter sonst gleichen Bedingungen liefert Oxydation bei höherer Temp. weniger Gesamtausbeute, aber mit höherem Gehalt an *Korksäure*. 2. Bei niederer Konz. der HNO_3 ist das Gemisch reicher an *Korksäure*. 3. Es scheint gleich zu sein, ob die *Ricinolsäure* zur HNO_3 gegeben wird oder umgekehrt. 4. *Azelainsäure* wird schneller oxydiert als *Korksäure*, so daß bei längerer Oxydationsdauer ein an *Korksäure* reicheres Prod. erhalten wird. — Auf dieser Basis ergaben sich folgende zweckmäßigen Darstellungsverff. für die beiden Säuren: *Korksäure*. Zu 900 g sd. HNO_3 (D. 1,25) 1 g NaNO_2 geben, im Laufe von 5 Stdn. 300 g rohe *Ricinolsäure* eintragen, noch 5 Stdn. kochen, W. zugeben, h. wss. Lsg. vom Öl (*Heptylsäure*, *Önanthol*) trennen, letzteres mit W. auskochen. Wss. Lsg. auf Wasserbad erhitzen, von etwas Öl filtrieren, eindampfen, dabei W. mehrmals erneuern, bis die meiste HNO_3 entfernt ist, auf 0,5 l einengen, Säuregemisch aus 0,5 l W. umkristallisieren. Ausbeute 66 g mit 57% *Korksäure*. In 330 ccm h. Bzl. + 66 ccm absol. A. lösen, auskristallisiertes Prod. mit wenig Bzl. auskochen.

Aus W. erhalten 23 g reine Korksäure, F. 141°. Mutterlauge verdampfen, Rückstand über die Mg-Salze reinigen (vgl. unten). Erhalten 22 g fast reine Azelainsäure. Mutterlauge mit HCl fällen, Prod. wie oben aus Bzl.-A. umkrystallisieren. Erhalten noch 10 g fast reine Korksäure. — *Azelainsäure*. In 900 g HNO₃ (D. 1,52) unter Eiskühlung u. Rühren 300 g rohe Ricinolsäure bei ca. 10° in ca. 10 Stdn. eintragen, vorsichtig auf Raumtemp. bringen, nach einigen Tagen W. zusetzen. Weiter wie oben. Erhalten 107 g Säuregemisch mit 77% Azelainsäure. In viel sd. W. mit MgCO₃ behandeln, Filtrat bis zur beginnenden Krystallisation eindampfen, abkühlen, Mutterlauge noch mehrmals weiter einengen, Mg-Salz mit HCl zerlegen, Säure aus W. umkrystallisieren. Erhalten 71 g reine Azelainsäure, F. 107—108°. Aus der Endmutterlauge der Mg-Salze kann Korksäure gewonnen werden. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 46. 137—43. Rotterdam, Handelshochsch.) LINDENBAUM.

Emil Abderhalden und Ernst Rossner, *Über die Umlagerung von α -Aminosäuren in ungesättigte Verbindungen und deren Umwandlung in α -Ketosäuren*. Beim Vers. der Chlorierung von *Chloracetyl-d-valin*, α -*Bromisocapronyl-d-valin* u. *Chloracetyl-l-leucin* mittels CH₃COCl + PCl₅ entstehen unter Abspaltung von HCl bzw. HBr ungesätt. Verbb., aus welchen bei der Hydrolyse unter Freiwerden von NH₃ α -Ketosäuren hervorgingen. Die Rk. verläuft wahrscheinlich nach folgendem Schema:



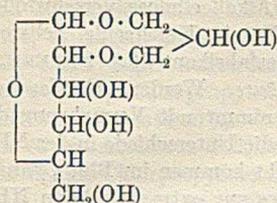
Der Bldg. von C₁₀H₁₆O₄N₂ bei der Einw. von CH₃COCl auf *Bromisocapronylasparagin* (E. FISCHER u. E. KÖNIGS, Ber. Dtsch. chem. Ges. 40. 2048; C. 1907. II. 40) liegt wahrscheinlich ein ähnlicher Vorgang zugrunde. — *Acetyl- α -iminovaleriansäure*, C₇H₁₁NO₃, Bldg. bei der Einw. von PCl₅ auf Chloracetylvalin in CH₃COCl, Ä. oder CCl₄ u. Zers. des Rk.-Prod. mit W. Derbe Nadeln, F. 203°. KMnO₄ u. Br-Lsg. werden entfärbt. Rk. stark sauer. Nach Hydrolyse mit 25%ig. H₂SO₄ extrahiert Ä., CH₃CO₂H u. α -*Oxovaleriansäure*. Nadeln, Kp. 85°, F. 24°. *Phenylhydrazon*, C₁₁H₁₄N₂O₂, lange Nadeln aus W., ll. in A. u. Ä., F. 143°. Zers. *Acetyl- α -iminocapronsäure*, C₈H₁₃NO₃, Nadeln aus CH₃OH + W., F. 150°, Geschmack bittersauer, sl. in A., [α]_D = -22,4°. (Ztschr. physiol. Chem. 163. 261—66. Halle, Univ.) GUGGENHEIM.

Gabriel Vavrinecz, *Krystallographische Untersuchung der Saccharose*. (Vgl. S. 265.) Das Achsenverhältnis wurde zu a : b : c = 1,2518 : 1 : 0,89458 u. β = 102° 55,24' neu bestimmt, was von den früheren Bestst. erheblich abweicht. (Ztschr. Krystallogr. Mineral. 64. 543—44. Kaposvar.) ENSZLIN.

Amé Pictet und Hans Vogel, *Über die synthetische Melibiose*. (Vgl. S. 68.) Die l. c. gemachten Angaben werden auf Grund von Unterss. mit größerer Materialmenge ergänzt. Das Mol.-Gew. der *synthet. Melibiose* wurde kryoskop. in W. bestimmt. [α]_D²⁰ = +127,1° in W. nach 24 Stdn. — *Hydrazon*, mkr. Nadeln, F. 142°, ll. in W. — *Osazon*, F. 177°, swl. in k. W. — *Octaacetat*, C₂₈H₃₈O₁₀, Nadeln aus A., F. 175°, sehr bitter schmeckend, [α]_D²⁰ = +97,3° in A.-Chlf. Das Mol.-Gew. wurde kryoskop. in Eg. bestimmt. (Helv. chim. Acta 10. 280. Genf u. Aussig.) LINDENBAUM.

Amé Pictet und Rachel Salzmann, *Über die vollständige Depolymerisierung der Stärke*. Nachdem PICTET u. Mitarbeiter (Helv. chim. Acta 5. 640. 7. 932; C. 1923. I. 1016. 1924. II. 2519) die Stärke bis zu einem Hexa- u. Trihexosan abgebaut hatten, ist es Vff. gelungen, die Depolymerisierung noch weiter zu treiben. Trihexosan wurde mit 2 Teilen Glycerin 15 Stdn. auf 200—210° erhitzt, Glycerin unter 2—3 mm abdest., sirupöses, in W., A., CH₃OH l. Prod. in wenig absol. A. gel., mit trockenem Ä. oder Aceton gefällt. Die erhaltenen Kryställchen sind so hygroskop., daß sie sich beim Filtrieren sofort verflüssigen, doch wird die Fl. nach Trocknen bei 100° im Vakuum über P₂O₅ wieder kristallin. u. schm. bei ca. 40°. Die Verb. besitzt die Formel C₉H₁₆O₇ u. ist durch Abspaltung von H₂O aus je 1 Mol. Hexosan, C₆H₁₀O₅, u. Glycerin hervorgegangen, denn sie liefert beim Erhitzen mit verd. Säuren Glykose u. mit KHSO₄

Acrolein, reduziert nicht FEHLINGSche Lsg., gibt kein Osazon u. wird von sd. W. nicht verändert. $[\alpha]_D^{23} = +69,21^\circ$ in W. *Tetrabenzoat*, $C_{37}H_{32}O_{11}$, kristallin., F. 65° . *Acetat*, F. $36-37^\circ$. Das in der Verb. enthaltene Hexosan ist α -Glykosan, denn die Verb. konnte aus diesem u. 1 Mol. Glycerin durch 10-std. Erhitzen im Vakuum auf 165° synthetisiert werden. Die Stärke ist somit zum α -Glykosan depolymerisiert worden, u. dieses hat sich sofort mit Glycerin kondensiert, zweifellos durch Öffnung des Äthylenoxydringes mittels der primären alkoh. Gruppen des Glycerins, so daß eine *1,2-Glycerylenglykose* (nebenst.) vorliegen dürfte. — Nun haben Vff.



früher (Helv. chim. Acta 8. 948; C. 1926. I. 2193) festgestellt, daß Trihexosan ein β -Glykosylmaltosan ist. Das Depolymerisat mußte also zu $\frac{1}{3}$ aus Lävoglykosan bestehen, welch letzteres auch bei der trockenen Vakuumdest. des Trihexosans, wie von **M. Egan** gefunden, reichlich entsteht. Diese Verb. ist jedoch in dem Depolymerisat nicht enthalten.

Bei der Depolymerisierung tritt also eine ihrer Natur nach unbekannt Umlagerung ein, so daß man auf diese Weise noch keinen Einblick in die Konst. der Stärke gewinnt. Die Depolymerisierung mittels Glycerin vollzieht sich nach dem Schema: Stärke—1. Stärke—Hexahexosan—Trihexosan— α -Glykosan. Die Bldg. des letzten Gliedes ist im Einklang mit den von PICTET (Helv. chim. Acta 9. 33; C. 1926. I. 1965) festgestellten Beziehungen. (Helv. chim. Acta 10. 276—79. Genf, Univ.)

LINDENBAUM.

Hazime Okada, *Zur Kenntnis des Stärkenitrats*. Vf. behandelt die Schwierigkeiten der Herst. u. Stabilisierung von *Stärkenitrat*. Er nitriert Stärke nach verschiedenen Methoden, einmal direkt durch Eintragen in Nitriersäure verschiedener Zus. oder durch indirekte Behandlung mit Nitrierungsmitteln. Bei gutem Kühlen u. Rühren gelingt es, alle Schwierigkeiten, die bei der Nitrierung, dem Auswaschen, der Stabilisierung u. der Filtration auftreten, zu beseitigen. Das so erhaltene Stärkenitrat läßt sich durch Waschen mit A. bei Ggw. von W. oder Aceton, infolge der verseifenden Wrkg. des A. auf den Schwefelsäureester, stabilisieren. Denitriert wurde mit einer sehr verd. NH_4HS -Lsg. in wss. A. unter starker Kühlung u. entschwefelt wurde das Prod. mit H_2O_2 , h. A. u. h. Aceton. Die auf diese Weise regenerierte Stärke stellt ein leichtes, weißes Pulver dar u. gibt mit J eine Blaufärbung. Sie ist in W. klar l. u. hat eine Cu-Zahl von 1—3. Sie wird also bei der Nitrierung nicht in größerem Maße hydrolysiert u. oxydiert als die Cellulose. Vf. studiert noch weiter das Quellungsvermögen der nitrierten Stärke in A., W.-Aceton, u. A.-Aceton u. findet W.-Aceton am geeignetsten. Trotz der größeren Dichte der Stärkekörner enthält das Stärkenitrat den Schwefelsäureester nicht in größerer Menge als das Cellulosenitrat. (Journ. Cellulose Inst., Tokyo 3. 1—2.)

BRAUNS.

Emil Heuser und **Richard Bartunek**, *Über Alkalicellulose*. III. (II. vgl. Cellulosechemie 6. 19; C. 1925. I. 1863.) Nach den bisherigen Ergebnissen muß man wohl auf die Annahme einer Verb. $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 \cdot \text{NaOH}$ verzichten. Verss. über die Quellung von Baumwollfasern in alkoh. NaOH -Lsgg. mit 20% NaOH -Gehalt ergaben, daß man von einer weitgehenden Entquellung der Baumwollfaser bei Ggw. von A. kaum sprechen kann. Auch bei geringen A.-Konz. bildet sich in den Laugen die Verb. $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_2 \cdot \text{NaOH}$. Wohl ist die Quellung geringer als bei rein wss. NaOH -Lsgg., weil durch den A.-Zusatz die Hydratation der Ionen, die ja den Quellungsgrad bestimmt, verringert wird. Die Bldg. der genannten Verb. wird aber erst dann verhindert, wenn der A.-Zusatz die Dissoziation des NaOH soweit zurückgedrängt hat, daß nicht mehr genug Ionen zur Bldg. der Verb. vorhanden sind. Die Alkalicellulosebldg. ist offenbar eine Ionenrk. u. von diesem Gesichtspunkt aus muß auch die Wrkg. der alkoh. NaOH -Lsgg.

auf die Cellulose betrachtet werden. (Cellulosechemie 7. 169. Beilage zu Papierfabrikant 24. 1926. Seehof b. Berlin.) SÜVERN.

Emil Heuser, *Über Alkalicellulose*. IV. (Vgl. vorst. Ref.) Die Verss. über Alkalicelluloseverbb. sprechen dafür, daß die Bldg. der Verbb. der primäre, die Quellung der sekundäre Vorgang ist. Es wäre interessant festzustellen, bei welcher Konz. in alkoh.-wss. Laugen zuerst das Röntgenspektrum der Alkalicellulose auftritt. Die Konz. der NaOH-Lsg., bei der die quantitative Bldg. der Alkalicellulose eintritt, bei der das Röntgenspektrum der Cellulose neben dem der Alkalicellulose verschwindet, zeigt sich bei verschiedenen Cellulosearten (Baumwolle, Ramie, Kunstseide, Zellstoff) verschieden. (Cellulosechemie 8. 31—32. Beilage zu Papierfabrikant 25.) SÜVERN.

C. Artom, *Über die Bildung von NH_3 aus Cyansäure*. Werden *Alkalicyanate* bei verschiedenen p_H 2—96 Stdn. auf 38° erwärmt, so nimmt mit Vermehrung der H-Ionen auch die NH_3 -Bldg. zu. Zwischen p_H 5—7 sind die Unterschiede in der NH_3 -Bldg. auch bei kleinen Änderungen des p_H groß. Vielleicht kommen im Blut Cyanate vor. Es wäre möglich, die spontane Säuerung des Blutes zur extravaskulären NH_3 -Bldg. in Zusammenhang zu bringen, ferner auch die renale NH_3 -Bldg. (XII. Intern. Physiologenkongreß in Stockholm 1926. 9—10; Ber. ges. Physiol. 38. 490. Ref. FELIX.) JOËL.

P. N. Kogerman und **J. Kranig**, *Physikalische Konstanten einiger Alkylcarbonate*. Von den niederen Gliedern der Reihe der Kohlensäurealkylester sind die Kpp., D.D. u. Brechungsponenten nur aus älteren Bestst. bekannt. Die Konstanten werden für 7 Ester neu ermittelt. Die Korrektion für n_D beträgt unterhalb 20° 0,00070, von 20 — 50° im Mittel 0,00072 pro Grad. — *Dimethylcarbonat*, $CO(OCH_3)_2$. Kahlbaumpräparat 3-mal fraktioniert. Kp. $90,5^\circ$ (korr.). D_{15}^{15} 1,0759, D_{20}^{20} 1,0694, D_{50}^{50} 1,0295. $n_D^{15} = 1,3725$, $n_D^{20} = 1,3687$, $n_D^{50} = 1,3463$. — *Diäthylcarbonat*, $CO(OC_2H_5)_2$. Kahlbaumpräparat oder Darst. nach LÖWIG u. WEIDEMANN (LIEBIGS Ann. 36. 301 [1840]) aus Diäthyloxalat mit Na. Kp. $125,8^\circ$ (korr.). D_{15}^{15} 0,9808; D_{20}^{20} 0,9752, D_{50}^{50} 0,9415. $n_D^{15} = 1,3887$, $n_D^{20} = 1,3852$, $n_D^{50} = 1,3635$. — *Di-n-propylcarbonat*, $CO(OC_3H_7)_2$, aus 50 g Chlorkohlensäurepropylester u. 26 g Propylalkohol. Kp. $168,5^\circ$. D_{15}^{15} 0,9460; D_{20}^{20} 0,9411; D_{50}^{50} 0,9107. $n_D^{15} = 1,4048$; $n_D^{20} = 1,4014$; $n_D^{50} = 1,3799$. — *Diisopropylcarbonat*, $CO[O \cdot CH(CH_3)_2]_2$. Man kocht Isopropyljodid mit Silbercarbonat im Ölbad. Kp. $147,2^\circ$ (korr.) D_{15}^{15} 0,9212, D_{20}^{20} 0,9162, D_{50}^{50} 0,8846. $n_D^{15} = 1,3967$, $n_D^{20} = 1,3932$, $n_D^{50} = 1,3715$. — *Di-n-butylcarbonat*, $CO(O \cdot C_4H_9)_2$. Man kocht 44 g Chlorkohlensäurebutylester u. 30 g Butylalkohol im Ölbad. Kp. $207,5^\circ$ (korr.). D_{15}^{15} 0,9283; D_{20}^{20} 0,9238; D_{50}^{50} 0,8961. $n_D^{15} = 1,4152$, $n_D^{20} = 1,4117$, $n_D^{50} = 1,3917$. — *Diisobutylcarbonat*, $CO[O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2$. Darst. wie beim n. Ester. Kp. $189,8^\circ$ (korr.); D_{15}^{15} 0,9186. D_{20}^{20} 0,9138; D_{50}^{50} 0,8849. $n_D^{15} = 1,4107$. $n_D^{20} = 1,4072$. $n_D^{50} = 1,3859$. — *Diisomylicarbonat*, $CO(OC_5H_{11})_2$. Durch Einw. von 1 g Na auf 20 g Isoamyloxalat. Kp. 233° (korr.). D_{15}^{15} 0,9110; D_{20}^{20} 0,9067, D_{50}^{50} 0,8807. $n_D^{15} = 1,4208$, $n_D^{20} = 1,4174$, $n_D^{50} = 1,3965$. (Acta et commentationes Universitatis Tartuensis [Dorpatensis] A. 12. Nr. 7. 9 Seiten. Sep.) OSTERTAG.

Henry Goudet und **Fritz Schenker**, *Untersuchungen über einige Derivate des Propylens*. Leitet man die Dämpfe von Isopropylalkohol über Al_2O_3 , welches in einem Porzellanrohr auf 440 — 450° erhitzt wird, so erhält man mit 98% Ausbeute Propylen. Außerdem bildet sich etwas H. n-Propylalkohol liefert bei 460 — 470° nur 89% Propylen. — *1,2-Dichlorpropan*. Man leitet ein Gemisch von je 1 Mol. rohem Propylen (also H-haltig) u. Cl langsam durch ein mit RASCHIGSchen Ringen gefülltes Glasrohr (40 cm lang, 7 cm weit), belichtet dabei mit einer Lampe von 200 Kerzen u. kühlt sorgfältig durch Berieseln mit k. W. Das Rk.-Prod. muß sofort mit Soda gewaschen werden. Durch Fraktionierung erhält man bis zu 88% Dichlorpropan, Kp. $96,8^\circ$, $n_D^{20} = 1,4388$. Der Rest besteht aus *1,2,2-Trichlorpropan* (Kp. 123°) u. *1,1,2,2-Tetrachlorpropan* (Kp. 153°), etwa im Verhältnis 3:1. — α - u. β -Chlorpropylen. Man gibt 100 g 1,2-Di-

chlorpropan in geeigneter Apparatur mit Rührwerk zu 75 g KOH u. 75 g A. von 90—95%, erwärmt langsam auf 60—65°, schließlich auf 75° u. rektifiziert das Rk.-Prod. mit Kolonne. Man erhält mit ca. 95% Ausbeute ein zwischen 23 u. 32° sd. Gemisch der beiden Chlorpropylen. Durch weiteres Rektifizieren kann man daraus 25—30% fast reines β -Chlorpropylen vom Kp. 23—26°, $n_D^{20} = 1,404$ gewinnen, während der Rest konstant bei 30—32° sd. u. nicht weiter zerlegbar ist; er besteht wesentlich aus α -Chlorpropylen (vgl. unten). — 2,2-Di-symm. m-xylylpropan, $C_{10}H_{24}$. 1. In Gemisch von 40 g Chloracetol (2,2-Dichlorpropan) u. 76 g m-Xylol bei -10° allmählich 10 g $AlCl_3$ eintragen, langsam bis auf 30°, schließlich schnell auf 70° erwärmen, dann auf Eis. Nach einigen Tagen festes Prod. mit k. A. waschen. Ausbeute 27%. — 2. Ebenso aus obigem β -Chlorpropylen, jedoch Temp. zunächst nicht über 10°, schließlich schnell auf 80°. Ausbeute 25%. — 3. Ebenso aus Gemisch von Chloracetol u. β -Chlorpropylen, wie es aus Aceton u. PCl_5 erhalten wird. Krystalle aus A., F. 174,5°. — Das Gemisch der beiden Chlorpropylene liefert dagegen bei gleicher Rk. ein nicht krystallisierendes Öl u. dieses außer reichlich Harz eine geringe Fraktion von Kp.₁₆ 180—190°, chlorfrei, ungesätt. Das Gemisch kann folglich nur wenig β -Deriv. enthalten. Auch 1,2-Dichlorpropan gibt nur sehr wenig öliges Prod. von Kp.₁₁ 80—90°, chlorfrei, gesätt. — In obigen 4 Chlorderiv. verhält sich also das α -ständige Cl bei der FRIEDEL-CRAFTSSchen Rk. ganz anders wie das β -ständige u. auch anders wie das Halogen in den α -Monohalogenderiv. gesätt. KW-stoffe, welches unter dem Einfluß des $AlCl_3$ nach β wandert, so daß α - u. β -Halogenderiv. hier das gleiche Endprod. liefern. 1,2-Dichlorpropan u. α -Chlorpropylen werden in der Tat beim Kochen mit $AlCl_3$ so gut wie nicht verändert. Die Nachbarschaft einer Doppelbindung oder eines zweiten Halogenatoms verhindert demnach die Isomerisierung. — Dinitro-2,2-di-symm. m-xylylpropan, $C_{10}H_{22}O_4N_2$. Obigen KW-stoff mit 6 Teilen 65%ig. HNO_3 unter Rühren in sd. Wasserbad erhitzen, nach einiger Zeit nochmals dieselbe Menge HNO_3 zugeben. Nach Waschen mit W. u. A. fast weiße Krystalle aus Amylalkohol, F. 256° (Zers.). — Tetranitroderiv., $C_{10}H_{20}O_8N_4$. Ebenso aus vorigem mit 2×10 Teilen 97%ig. HNO_3 . Gelbliche Nadeln aus Amylalkohol, heftige Zers. unter schwacher Verkohlung bei 295—300° (bloc). — Hexanitroderiv., $C_{10}H_{18}O_{12}N_6$. 3 g des vorigen mit 10 g 31%ig. Oleum u. 20 g 97%ig. HNO_3 vorsichtig zum Kochen erhitzen, nach einiger Zeit noch 10 g HNO_3 zugeben. Gelbliche Krystallbüschel aus Amylalkohol (darin swl.), Bräunung bei 200°, Zers. unter schwacher Explosion bei 205° (bloc), etwas lichtempfindlich. Aus der Bldg. dieser Verb. folgt die symm. Bindung der m-Xylolreste. Trotz der konstitutiven Ähnlichkeit mit dem Xylolmoschus ist die Verb. völlig geruchlos. (Helv. chim. Acta 10. 132—40. Genf, Univ.)

LINDENBAUM.

Frank Robert Goss, Walther Hanhart und Christopher Kelk Ingold, *Die Natur der alternierenden Wirkung in Kohlenstoffketten. X. Die Nitrierung einiger Derivate des β -Phenyläthylamins.* (IX. vgl. S. 71.) (Vgl. ferner ING u. ROBINSON, Journ. chem. Soc. London 1926. 1655; C. 1926. II. 2292.) Die Nitrierungsergebnisse sind in der Tabelle zusammengestellt. Die Verss. geben einen klaren Beweis für die Bldg. von m-Deriv. durch direkte Kernsubstitution von β -Phenyläthylammoniumverb. Unter Berücksichtigung der Verss. von VORLÄNDER u. SIEBERT (Ber. Dtsch. chem. Ges. 52. 283; C. 1919. I. 521) an quartären Anilinderiv. erhellt, daß die Direktionswrkg. eines Ionen-zentrums, welches sich in einer Seitenkette aus gesätt. C-Atomen befindet, nicht alterniert, sondern mit wachsender Entfernung von dem Kern geringer wird. Das von EHRlich u. PISTSCHIMUKA (Ber. Dtsch. chem. Ges. 45. 2428; C. 1912. II. 1356) isolierte m-Nitro- β -phenyläthylamin ist wahrscheinlich als die entsprechende o-Verb. anzusprechen.

Versuche. I. Nitrierung des β -Phenyläthylamins. Die Nitrierung wurde bei -10° mit HNO_3 1,50 ausgeführt u. die Isomeren nach einer eingehend geschilderten Methode getrennt. Von neuen Deriv. wurden hergestellt: o-Nitro- β -

| Seitenkette | % m-Substitution | Seitenkette | % m-Substitution |
|--|------------------|--|------------------|
| $-\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$. . . | 12 | $-\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$. . . | 13 |
| $-\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NHCH}_3$. . . | 15 | $-\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3^+$. . . | 19 |

phenyläthylammoniumchlorid, $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$, aus Essigester mit wenig A. F. 162—163°; *m-Nitro-β-phenyläthylammoniumchlorid*, $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$, aus A. F. 204—205°; *Oxalat*, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_2$, aus 90% A. F. 200° (Zers.). II. Nitrierung des Methyl-β-phenyläthylamins. Die Nitrierung wurde wie oben bei -10° bis -5° mit HNO_3 1,50 ausgeführt. III. Nitrierung des Dimethyl-β-phenyläthylamins. Die Nitrierung der Base wurde als Pikrat bei -10° mit HNO_3 1,50 ausgeführt. Neu: *Dimethyl-p-nitro-β-phenyläthylammoniumpikrat*, $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_9\text{N}_5$, aus Aceton-A. F. 162°; *Dimethyl-m-nitro-β-phenyläthylammoniumoxalat*, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_2$, aus A. F. 186°, *Pikrat*, $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_9\text{N}_5$, aus A. F. 166—167°; *Dimethyl-o-nitro-β-phenyläthylammoniumpikrat*, $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_9\text{N}_5$, aus A.-Aceton F. 166—167°. IV. Nitrierung des Trimethyl-β-phenyläthylammoniumpikrates. Die Nitrierung wurde mit HNO_3 1,50 bei -1° bis 0° ausgeführt. Neu: *Trimethyl-p-nitro-β-phenyläthylammoniumpikrat*, $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_9\text{N}_5$, aus A. F. 144—145°, *Hydrojodid*, $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_2\text{J}$, F. 206°; *Trimethyl-m-nitro-β-phenyläthylammoniumpikrat*, $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_9\text{N}_5$, aus A. F. 147—148°; *Trimethyl-o-nitro-β-phenyläthylammoniumpikrat*, $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_9\text{N}_5$, aus A. F. 146—147°. V. Nitrierung des Trimethylbenzylammoniumpikrates. Die wie bei IV ausgeführte Nitrierung liefert 88% des m-Deriv. u. 10% des p-Deriv. Neu: *Aus Benzyl-dimethylamin u. Trinitroanisol in benzol. Lsg. bei 70—75° Trimethylbenzylammoniumpikrat*, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_7\text{N}_4$, aus A. F. 168—169°; *m-Nitrobenzyltrimethylammoniumpikrat*, $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_9\text{N}_5$, aus W. F. 180—180,5° u. *p-Nitrobenzyltrimethylammoniumpikrat*, aus W. oder A. F. 194°. (Journ. chem. Soc. London 1927. 250—61.) TAUBE.

John William Baker und Christopher Kelk Ingold, *Die Natur der alternierenden Wirkung in Kohlenstoffketten*. XI. *Neue Beweise bezüglich der Substitution von Benzylaminsalzen*. (X. vgl. vorst. Ref.) In der VIII. Mitt. (Journ. chem. Soc. London 1926. 2440; C. 1927. I. 70) wurde die weitgehende m-Nitrierung von Benzylaminsalzen auf die Wrkg. eines Dipols der Salzgruppe zurückgeführt u. zu Vergleichszwecken später die Phenylnitromethane untersucht (Journ. chem. Soc. London 1926. 2462; C. 1927. I. 71). Zur weiteren Stützung der Übereinstimmung des Verhaltens bei der Nitrierung zwischen Benzylaminsalzen u. Phenylnitromethanen untersuchen Vff. in der vorliegenden Arbeit die Nitrierung des *α-Phenyläthylamins*, *α-Phenylisopropylamins* u. *α-Nitro-α-phenyläthans*. Wie die Tabelle zeigt, bleibt die Übereinstimmung gewahrt.

| | $\text{RR}' = \text{H}_2$ | $\text{RR}' = \text{HCH}_3$ | $\text{RR}' = (\text{CH}_3)_2$ |
|--|---------------------------|-----------------------------|--------------------------------|
| $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CRR}' \cdot \text{NH}_2\text{X}$. . . | 49% | 40% | 26% m-Deriv. |
| $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CRR}' \cdot \text{NO}_2$. . . | 50% | 43% | 27% „ |

Versuche. I. Nitrierung des *α-Nitro-α-phenyläthans* bei -15° mit HNO_3 1,49. II. Nitrierung des *α-Phenyläthylamins* bei -10° mit HNO_3 1,50, u. III. Nitrierung des *α-Phenylisopropylamins* bei -10° mit HNO_3 1,49. Neu: *α,p-Nitrophenylisopropylammoniumpikrat*, $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_9\text{N}_5$, aus W. F. 234° (Journ. chem. Soc. London 1927. 261—64. Leeds, Univ.) TAUBE.

J. W. Dienske, *Über die Konstitution des Thiocyananilins und einige seiner Derivate*. Das *p-Thiocyan-* oder *p-Rhodanilin* (I) wird am besten nach KAUFMANN u. OEHRING (Ber. Dtsch. chem. Ges. 59. 190; C. 1926. I. 2084) dargestellt. F. 56°. — *p-Rhodanacetanilid*, $\text{C}_9\text{H}_8\text{ON}_2\text{S}$. I in sd. Acetanhydrid lösen, nach Zusatz von 1 Tropfen konz. H_2SO_4 bis zur Abkühlung stehen lassen, in W. Nadeln aus W., F. 189°, ll. in A., zl. in Ä., Chlf., Bzl., wl. in PAe., k. W. Wird an der Luft gelb. — *2,6-Dibrom-4-rhodanilin*, $\text{C}_7\text{H}_4\text{N}_2\text{Br}_2\text{S}$ (II). Aus I mit 2 Br_2 in Eg. unter Kühlung, mit W. fällen. Nadeln aus verd. A., F. 118°, ll. in A., Ä., Chlf., Bzl., zl. in PAe., wl. in W. — 2,6-

Dibrom-4-rhodanacetanilid, $C_9H_6ON_2Br_2S$. II in h. Eg. lösen, 1 Tropfen H_2SO_4 u. etwas Acetanhydrid zugeben, nach 5 Min. in W. Blättchen aus verd. A., F. 174°, ll. in A., Chlf., Bzl., sd. PAe., zl. in k. PAe., Ä., wl. in W. — *2,6-Dibrom-4-rhodan-diacetanilid*, $C_{11}H_8O_2N_2Br_2S$. II in sd. Acetanhydrid lösen, 1 Tropfen H_2SO_4 zugeben, nach Erkalten in W. Nadeln aus verd. A., F. 102°, ll. in A., Ä., Chlf., Bzl., zl. in PAe., wl. in W. — Um die Stellung der Rhodangruppe u. Br-Atome zu bestimmen, wurde II zunächst mit Br in Eg. + wenig W. behandelt. Dabei entstand *2,4,6-Tribrom-anilin*, F. 116°, infolge Ersatzes der Rhodangruppe durch Br. Die Rhodangruppe muß also in 2 oder 4 stehen. Direkte Abspaltung derselben aus II mittels H_2SO_4 gelang nicht. Daher wurde II zuerst mit wss. $KMnO_4$ oxydiert, Lsg. der Sulfonsäure eingedampft, Rückstand mit 70% ig. H_2SO_4 auf 180° erhitzt, erst bei 200°, dann bei 100° Dampf durchgeblasen. Erhalten wurde *2,6-Dibromanilin*, F. 81°. Daraus folgt die 4-Stellung der Rhodangruppe in I u. II. — Einw. von Chlorwasser auf II in Eg. ergab außer anderen Prodd. unreines *2,6-Dibrom-4-chloranilin*. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 46. 154—57. Leiden, Univ.) LINDENBAUM.

Frederick Challenger und Vera Katharine Wilson, *Dicyanate und Dibenzoate des Triphenylwismuts und Triphenylstibins*. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 1926. 1648; C. 1926. II. 2159.) Die Reihe von BIRCKENBACH u. KELLERMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 2377; C. 1926. I. 1798) für die elektronegativen Eigg., F, ONC, OCN, Cl, N₃, Br, CN, SCN, J, SeCN, TeCN zeigt, daß das Cyanatradikal OCN weit von den Thio- u. Selencyangruppen entfernt steht. Vff. zeigen am *Triphenylwismutdicyanat* (*Triphenylbismutindicyanat*), daß diese Verb. im Gegensatz zu den Dithio- u. Diselencyanaten bei gewöhnlicher Temp. vollkommen beständig ist u. sich erst bei 150° zers. Triphenylwismut u. Benzoylperoxyd geben in sd. PAe. *Triphenylwismutdibenzoat*, analog auch *Triphenylstibindibenzoat*. Triphenylphosphin liefert mit Benzoylperoxyd in k. PAe. Triphenylphosphinoxid u. Benzoesäureanhydrid.

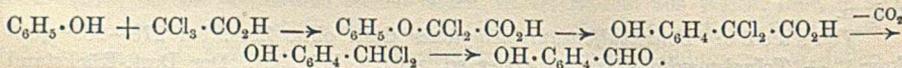
Versuche: Aus dem Dichlorid u. Ag-Cyanat in trockenem Ä. *Triphenylwismutdicyanat*, $C_{20}H_{15}O_2N_2Bi$, aus Chlf.-PAe., F. 128,5—129°. Analog aus Triphenylstibindichlorid *Triphenylstibindicyanat*, $C_{20}H_{15}O_2N_2Sb$, aus Chlf.-PAe., F. 111—112°. Triphenylwismut u. Benzoylperoxyd geben in PAe. rückfließend erhitzt *Triphenylwismutdibenzoat*, $C_{32}H_{25}O_4Bi$, aus Bzl.-PAe., F. 172—173°; analog *Triphenylstibindibenzoat*, $C_{32}H_{25}O_4Sb$, aus Bzl.-PAe., F. 171,5°. Die Verb. entstehen auch aus den Dichloriden u. Silberbenzoat. (Journ. chem. Soc. London 1927. 209—13. Manchester, Univ.) TAUBE.

Zoltán Földi, *Über die thermische Zersetzung der Sulfonsäureester*. (Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 53. 1836; C. 1920. III. 915.) Die therm. Zers. von Sulfonsäureestern vollzieht sich im Sinne der Gleichung: $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot O \cdot R \cdot H = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot OH + R$, wobei $R \cdot H$ ein einfaches oder substituiertes Alkyl oder Aralkyl bedeutet. Die Menge der nach dieser Gleichung gebildeten Sulfonsäure kommt bei den meisten der untersuchten Ester der theoret. nahe. Das andere Spaltprod., das im Entstehungszustand wohl stets ein zweiwertiges KW-stoffradikal darstellt, lagert sich in ein Olefin oder einen cycl. KW-stoff um, die sich nachträglich oft noch stark polymerisieren. Diese Polymerisation wird durch die *Benzolsulfonsäure* bewirkt, so daß die primären, ungesätt. KW-stoffe nur dann faßbar sind, wenn sie der Einw. der Sulfonsäure entzogen werden können. Die Frage, welches H-Atom des Radikals $R \cdot H$ an der Ergänzung des Sulfonsäurerestes zur Sulfonsäure teilnimmt, kann nur in einzelnen Fällen beantwortet werden. Konz. H_2SO_4 u. W.-freie *Benzolsulfonsäure* setzen die Zers.-Temp. schon in minimalen Mengen stark herab, während konz. HCl u. Eg. diese Wrkg. nicht zeigen.

Versuche: *Benzolsulfonsäuremethylester* dest. ohne Zers. bei 278—280° (unkorr.). — *Toluol-p-sulfonsäuremethylester* sd. unzers. bei 292°. Der Dest.-Rückstand reagiert infolge spurenweiser Zers. sauer. — *Benzolsulfonsäureäthylester* zers. sich bei

210° unter Bldg. von 87% der theoret. Benzolsulfonsäure. Hier liefert das β -ständige C-Atom der Sulfonsäure das H-Atom, da 80% der theoret. Menge des Äthylens nachgewiesen werden können. Ein Teil des C_2H_4 wird durch die Benzolsulfonsäure polymerisiert. — Benzolsulfonsäure- β -chloräthylester beginnt sich erst bei 290—300° zu zersetzen. Als Spaltprod. wird neben Acetaldehyd Vinylchlorid nachgewiesen, es wird also ebenfalls das zur Esterbindung β -ständige C-Atom dehydriert. — Benzolsulfonsäure- β,β' -dichlorisopropylester gibt bei der Zers. bei 240—250° 70% der theoret. Menge Benzolsulfonsäure. Die Hauptmenge des flüchtigen Spaltprod. wird durch Bromierung als γ -Chlorallylchlorid identifiziert, also wieder Dehydrierung des β -ständigen C-Atoms. Als weitere Spaltprodd. wurden HCl, von Nebenrkk. stammend, u. ein Körper (Kp.₃₀ 75—85°) gefunden, der dem Chlorgeh. nach ein Polymeres des Chlorallylchlorids Tetra-kischlormethyläthylen, $(Cl \cdot CH_2)_2C : C(CH_2 \cdot Cl)_2$, darstellt. — O,O'-Dibenzolsulfonylglykol, $(C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot O \cdot CH_2)_2$, wurde nach der SCHOTTEN-BAUMANNschen Methode dargestellt (F. 49—50°, Zers.-Punkt 310°, Kp.₁ 190°). Ll. in Ä., l. in A. u. Bzl., sl. in Bzn. In den Zers.-Prodd. sind C_2H_2 u. Acetaldehyd. C_2H_2 entsteht nach zweimaliger Rk. im Sinne der oben angegebenen Gleichung, während der Aldehyd seine Bldg. sekundären Vorgängen — Verseifung des intermediär entstehenden Vinylesters oder Hydratisierung des Acetylen — verdankt. Die Hauptmenge des Esters fällt Nebenrkk. zum Opfer, die sich in starker Verkohlung u. Abgabe von SO_2 zeigen. — Benzolsulfonsäureallylester ist äußerst thermolabil. Zers. bei 180° explosionsartig. Kp.₁ 120—122°. Zers. erfolgt auch bei längerem Aufbewahren; nach 1 Jahr ist die Spaltung fast quantitativ. Da bei höherer Temp. außer der Benzolsulfonsäure nur ein nicht identifizierbares Polymerisationsprod. auftritt, wurde die Spaltung bei gewöhnlicher Temp. untersucht. Die Benzolsulfonsäure wurde oft in solcher Reinheit gewonnen, daß die Säure beim Berühren des öligen Zers.-Prod. sofort auskristallisierte. Das andere Spaltprod. ist ein amorpher, polymerer KW-stoff. Brom wirkt auf ihn nur substituierend, Permanganat greift schwer an. Vf. nimmt das Abspalten eines α -ständigen H-Atoms u. eine Paarung des entstehenden Vinylmethylene radikal zu 1,3,5-Hexatrien an, das durch Benzolsulfonsäure zu einem amorphen Pulver polymerisiert wird. Bei Verdünnung mit Xylol tritt das ungesätt. Radikal unter Bldg. hochsd., ungesätt. KW-stoffe an das Xylol. — Benzolsulfonsäurebenzylester liefert bei der Zers. bei 125° 95,6% der theoret. Menge Benzolsulfonsäure. Das andere Spaltprod. stellt einen amorphen, nicht destillierbaren oder sublimierbaren Körper dar (F. ca. 85°). Bei der Zers. bei gewöhnlicher Temp. trat statt dessen ein farbloses Öl, ein Gemisch niedrigerer Polymerisationsprodd., auf, das sich mit konz. H_2SO_4 momentan in das amorphe Pulver umwandeln ließ. Auch hier wird eine Dehydrierung des α -ständigen C-Atoms angenommen nach der Gleichung: $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot OH + C_6H_5 \cdot CH <$. Die Benzylidengruppe polymerisiert sich dann zu cycl. KW-stoffen. — O-Benzolsulfonbenzoin, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot O \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$, wurde aus Benzoin u. Benzolsulfochlorid gewonnen. F. 99—100°; scharfer Zers.-Punkt bei 160°. Farblose Nadelchen, die sich mit konz. H_2SO_4 schmutzig-violett färben. Die Zers. liefert 76% der theoret. Menge Benzolsulfonsäure. Das andere Spaltprod., ein orangegelbes, voluminöses, S-freies Pulver, schm., aus Aceton mit W. umgefällt, um 80°, nach Lösen in Aceton u. Wiederausfällen mit A. um 130°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 60. 656—64.) LESZYNSKI.

J. van Alphen, Über die Einwirkung von Trichloressigsäure auf Phenole. Vf. hat genannte Rk. untersucht in der Hoffnung, mittels derselben zu Phenolketon-säuren, z. B. $OH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO_2H$, zu gelangen. Es wird jedoch CO_2 abgespalten, so daß Oxyaldehyde entstehen. Die Rk. dürfte z. B. beim Phenol wie folgt verlaufen:



Obwohl die Rk. — im Gegensatz zur Synthese von REIMER u. TIEMANN — im homo-

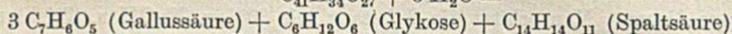
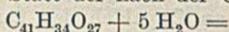
genen System vor sich geht, sind die Ausbeuten gering, weil reichlich Triphenylmethanfarbstoffe entstehen. — 1. Erhitzt man je 10 g Phenol u. Trichloressigsäure in 25%ig. wss. NaOH, so erhält man unter heftiger Rk. eine rote Lsg., welche beim Ansäuern mit verd. H_2SO_4 CO_2 entwickelt. Aufarbeitung mittels Ä., Bisulfit, Dampfdest. ergab 1 g *Salicylaldehyd* u. 0,5 g *p-Oxybenzaldehyd*. Obige rote Färbung rührt von *Aurin* her. Dieses bildet sich ausschließlich, wenn man 5 g Na in 30 g Phenol löst u. die gepulverte M. mit 8 g Trichloressigsäure auf 190° erhitzt. — 2. Bei Verwendung von Guajacol muß das Rk.-Gemisch auf 100° erhitzt werden, wobei es sich violett färbt. Isoliert wurde wenig *2-Oxy-3-methoxybenzaldehyd* u. nachgewiesen sehr wenig *Vanillin*. Wenn man das Rk.-Gemisch nur auf dem Wasserbad erhitzt, so entsteht kein Vanillin, sondern fast nur ein roter, sirupöser, in NaOH blaviolett l. Farbstoff. Dieser bildet sich wahrscheinlich durch Kondensation des Zwischenprod. $C_6H_3(OH)_4(OCH_3)_3(CHCl_2)^1$ mit 2 Moll. Guajacol zu einem Triphenylmethanderiv. — 3. Aus 21 g p-Kresol u. 32 g Trichloressigsäure wurden wie vorst. 1,3 g *2-Oxy-5-methylbenzaldehyd*, F. 56°, erhalten. — 4. 7 g p-Oxybenzoesäure u. 10 g Trichloressigsäure lieferten 3 g rohen *2-Oxy-5-carboxybenzaldehyd*, Nadeln aus A., dann durch Sublimation, F. 243°. — Trotz der schlechten Ausbeute an Oxyaldehyden kann die Rk. zum Nachweis der Phenolgruppe dienen. Man erhitzt die Substanz mit 30%ig. NaOH u. Trichloressigsäure, kühlt ab, säuert mit Essigsäure an u. gibt zum Filtrat eine Lsg. von p-Nitrophenylhydrazin in 50%ig. Essigsäure. Ist ein Oxyaldehyd vorhanden, so entsteht ein Nd. NO_2 -Gruppen verhindern die Rk. Diese bleibt auch aus, wenn das OH alkyliert ist. Da die Rk. bei Thymol positiv, bei Menthol negativ ist, so folgt, daß die Gruppierung $-C(OH):CH-$ notwendig ist. — Mit Di- u. Monochloressigsäure erhält man keine Kern-, sondern O-Derivv. Aus Dichloressigsäure u. Phenol: *Diphenoxyessigsäure*, Nadeln aus PAe., F. 91°. Aus Chloressigsäure u. Phenol: *Phenoxyessigsäure*, aus W., F. 97°. Aus Chloressigsäure u. Resorcin: *Resorcin-O,O-diessigsäure*, $C_6H_4(O \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_2$, aus W., F. 195°. Diese Verb. können durch Erhitzen für sich oder mit $ZnCl_2$ nicht in Kernsubstitutionsprod. übergeführt werden. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 46. 144—49. Leiden, Univ.)

LINDENBAUM.

Karl Freudenberg und Theodor Frank, Chebulinsäure. III. 24. Mitt. über *Gerbstoffe und ähnliche Verbindungen.* (II. vgl. FREUDENBERG u. FICK, Ber. Dtsch. chem. Ges. 53. 1728; C. 1920. III. 771. — 23. vgl. FREUDENBERG u. HARDER, S. 1485.) Die früher angegebene Bruttoformel der *Chebulinsäure* (I) hat sich als unrichtig erwiesen. Zur Reinigung wurden 100 g Rohprod. in 2 l W. von 85° eingetragen, durch geheiztes Filter filtriert, ausgefallener Brei gewaschen, bei 40—50° im Vakuum getrocknet, in Aceton gel., mit Bzl. ca. $\frac{1}{5}$ ausgefällt, Fl. mit W. versetzt, im Vakuum eingeengt, Prod. aus $CH_3OH + W.$ umgefällt. Es besitzt die Formel $C_{41}H_{34}O_{27} + 9H_2O$ u. zeigt $[\alpha]_{578} = +65,1'$ in A.-W. (3:1). Zur Titrierung wird I in überschüssigem Alkali gel. u. sofort bis zur bleibenden Trübung zurücktitriert; die geringe Löslichkeit erfordert eine kleine Korrektur. So wurde ein mittleres Äquivalentgewicht von 962 (ber. 958) gefunden. Die elektrometr. Titrierung in W.-Aceton (4:1) gab kein sehr deutliches Bild; die Kurve zeigt einen schwachen Knick beim Äquivalentgewicht 977. Die Mol.-Gew.-Best. in Eg. u. Bernsteinsäuredimethylester ergaben durchschnittlich 875.

Zur Best. der Bestandteile wurde wasserfreies I zuerst mit 5%ig. H_2SO_4 bei 100° hydrolysiert, Lsg. mit Ä. extrahiert. Rk. nach 35 Stdn. beendet. Unter Berücksichtigung der an einem Gallussäure-Glykosegemisch ermittelten Korrekturen wurden 46% *Gallussäure* u. 12,5% *Glykose* erhalten. Daraus folgt, daß wenig mehr als die Hälfte des Mol. erschlossen ist u. wesentlich mehr Gallussäure auf den Zucker kommt, als einer Digalloylglykose entspricht. — Der alkal. Abbau von I mit $\frac{1}{5}$ -n. NaOH bei 32° lieferte nach 12 Tagen — wieder unter Anbringung einer erforderlichen Korrektur — ca. 45% *Gallussäure*. — 10 g I, mit W. 24 Stdn. gekocht (vgl. II. Mitt.)

ergaben 1,95 g Gallussäure, 2,65 g *Digalloylglykose* u. 2,854 g *Tl-Salz der Spaltsäure*, d. h. 35% Gallussäure, 9,8% Glykose u. 12% Spaltsäure. Der amorphe Tl-Nd. ergab noch weitere 4% Gallussäure u. 1% Glykose. — Der fermentative Abbau von I wurde in W.-Aceton (4:1) mittels Tannase ausgeführt. Man ließ zunächst bei 32° stehen, bis die Acidität nicht mehr zunahm (15 Tage), u. extrahierte nach Entfernung des Acetons mit Ä. Es wurden 51% Gallussäure, aber nur 2,5% Glykose erhalten. Nachbehandlung der Gerbstofflsg. mit 1%ig. H₂SO₄ bei 100° oder sd. W. (32 Stdn.) ergab nur noch 5,5 bzw. 3,5% Glykose. Da bei direkter Verkochung von I mit W. eine über 10% Glykose entsprechende Menge *Digalloylglykose* gewonnen wird, so ist klar, daß die Bindung zwischen Glykose u. Spaltsäure von sd. W. viel leichter getrennt wird, wenn die Glykose-Spaltsäureverb. noch mit Gallussäure beladen ist. Daraus ergab sich folgendes endgültige Spaltverf.: Man kocht I zuerst 26 Stdn. mit W., wobei noch keine freie Glykose auftritt (vgl. oben), u. läßt darauf Tannase einwirken. Erhalten: 50,2% Gallussäure, 17,4% Glykose, 30% Spaltsäure (über das Tl-Salz) u. 6% eines Gerbstoffrestes, in welchem sich Glykose u. Spaltsäure im Verhältnis 1:2 befinden dürften. Statt der nach der Gleichung:



berechneten 109% wurden also ca. 104% I wiedergefunden. Von den 3 Moll. Gallussäure haften 2 direkt an der Glykose (Bldg. von *Digalloylglykose*), während die Bindung des 3. Mol. unbekannt ist. Von den 5 H₂O entfallen 3 auf die Bindung der Gallussäure, u. zwar sind sämtliche Carboxyle letzterer an der Bindung beteiligt, da Methylchebulinsäure bei der Hydrolyse nur Gallussäuretrimethyläther liefert (RICHTER). Das freie CO₂H in I gehört also der zweibas. Spaltsäure an, deren anderes CO₂H wahrscheinlich mit einem OH der Glykose verestert ist. Für die 2. Bindung zwischen Spaltsäure u. Glykose kommt ein phenol. oder aliph. OH der Säure u. die CO-Gruppe des Zuckers in Betracht. (LIEBIGS Ann. 452. 303—15. Karlsruhe, Techn. Hochsch., u. Heidelberg, Univ.)

LINDENBAUM.

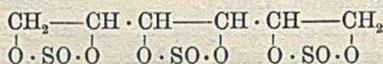
E. Waser und **H. Fauser**, *Untersuchungen in der Phenylalaninreihe*. VIII. Über das *Hexahydrotyramin*. (VII. vgl. WASER, LABOUCHÈRE u. SOMMER, Helv. chim. Acta 8. 773; C. 1926. I. 1400.) Zur Gewinnung des *Hexahydrotyramins* oder β -[*p*-Oxy-cyclohexyl]-äthylamins, HO·C₆H₁₀·CH₂·CH₂·NH₂, dient das Gemisch von Hexahydrotyrosin u. Hexahydrophenylalanin, wie es bei der Hydrierung des Tyrosins (3. u. 5. Mitt.) erhalten wird. Denn bei der pyrogenen Zers., welche hier ohne Wärmeüberträger vorgenommen wird (vgl. 6. Mitt.), wird nur die erstgenannte Verb. glatt decarboxyliert, während die andere in hochmolekulare Prodd. übergeht. Man dest. aus einem Kolben, wie er zur Dest. des Tyramins (6. Mitt.) gedient hatte, verbindet denselben direkt mit einer in Eis tauchenden Vorlage u. schaltet zwischen letzterer u. der Saugpumpe noch eine mit verd. Säure beschickte Waschflasche ein. Bei einer Metallbadtemp. von 310—340° u. 12—21 mm geht die Hauptmenge schnell bei 140 bis 141° Siedetemp. über. Man zieht den Rückstand mit A. aus, vereinigt die Lsg. mit dem Destillat u. fraktioniert nochmals. Kp.₇₂₀ 254—256°, Kp.₁₀ 141—143° (korr.). Ausbeute bis 80% des vorhandenen Hexahydrotyrosins. Hexahydrotyramin ist ein sirupöses Öl, erstarrt zu Nadeln, die bei ca. 44° zu schm. beginnen u. bei 52° durchgeschm. sind, stark alkal., zl. in k., weniger in w. W., sll. in A., Essigester, zwl. in Ä., fast unl. in PAe., in verd. H₂SO₄ beständig gegen KMnO₄. — *Hydrochlorid*, C₈H₁₈ONCl. Durch Neutralisieren der konz. alkoh. Lsg. mit äth. HCl, Erwärmen u. Zusatz von h. Essigester bis zur Trübung. Blättchenrosetten, F. 160°, sll. in W., A., wl. in Essigester, unl. in Chlf. — *Oxalat*, C₁₈H₃₆O₆N₂. Darst. in absol. A. Mkr. Nadelchen aus CH₃OH, F. 211°. — *Chloroplatinat*, C₁₆H₃₆O₂N₂Cl₆Pt, gelbe Nadelchen aus A., F. 204 bis 205° (Zers.), sll. in W. — Pikrat, Pikrolonat u. Stryphnat sind ölig. Mit Phosphorwolframsäure gibt die Base einen weißen Nd., der sich beim Erhitzen löst u. dann in

Nädelchen kristallisiert. — *O,N-Diacetylderiv.*, $C_{12}H_{21}O_3N$. Mit Acetanhydrid, erst stark kühlen, dann $\frac{3}{4}$ Stdn. erhitzen, in w. W., mit Soda neutralisieren. Dickes, gelbliches Öl, im Vakuum schwer destillierbar, sehr langsam zu zerfließlichen Krystallen erstarrend. — *O,N-Di-p-nitrobenzoylderiv.*, $C_{22}H_{23}O_7N_3$. Mit dem Chlorid in wss. $KHCO_3$ -Lsg. schütteln, schließlich erwärmen. Nädelchen aus A., F. 181—182°. (Helv. chim. Acta 10. 262—67. Zürich, Univ.)

LINDENBAUM.

Rikō Majima und **Heibei Simanuki**, *Über die Einwirkung von Thionylchlorid auf mehrwertige Alkohole*. Der betreffende Alkohol wurde mit 8 Teilen $SOCl_2$ 15 Stdn. gekocht, überschüssiges $SOCl_2$ abdest., Rückstand in den ersten 3 Fällen sofort, in den anderen Fällen nach Lösen in Chlf., Waschen mit W. u. Trocknen im Vakuum fraktioniert. — Aus *Glykol* erhalten: *Glykolsulfid*, $O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot SO$, Öl, Kp_{12} 64

bis 66,5°, Kp . 169—172°, u. wenig *Äthylenchlorid*. — Aus *Trimethylenglykol*: Hauptsächlich *Trimethylenchlorid*, wenig *Trimethylenglykolsulfid*, $O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot SO$, Kp_{14} 74—76°. — Aus *Glycerin*: Reichlich α -*Monochlorhydrinsulfid*, $CH_2Cl \cdot CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot SO \cdot O$, Kp_{16} gegen 100°. — Aus *i-Erythrit*: *i-Erythritdisulfid*, Nadeln aus W., F. 94—95°. — *l-Arabit* u. *d-Dulcit* geben in Chlf. l. Substanzen, die sich beim Waschen mit W. unter SO_2 -Entw. zers. —

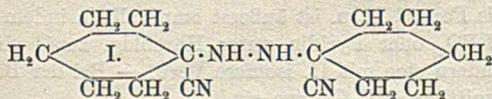


Aus *d-Mannit*: Reichlich *Mannittrisulfid* (vgl. nebenst. Formel), dicke, gelbliche, in

der Kälte erstarrende, aber nicht kristallisierende Fl., $Kp_{3,5}$ 220—228°, ll. in Chlf., Ä., PAe., CCl_4 . Wird von w. $Ba(OH)_2$ zu Mannit verseift. — Mit $SOCl_2$ u. Pyridin liefert Mannit unter heftiger Rk. ($1\frac{1}{2}$ Stdn. erwärmen) *Tetrachlorhexylenglykolsulfid*, $C_6H_8Cl_4(SO_3)$, $Kp_{4,5-6}$ 170—180°, oktaedr. Körner aus PAe., F. 50,5°. Liefert bei längerem Schütteln mit k. Sodalg. *Tetrachlorhexylenglykol*, $C_6H_8Cl_4(OH)_2 + \frac{1}{2} H_2O$, F. 67—68°, $[\alpha]_D^{18,5} = +5,9^\circ$. — Das verschiedenartige Verh. der mehrwertigen Alkohole gegen $SOCl_2$ rührt wahrscheinlich von der verschiedenen Konfiguration her. — *Inosit* reagiert nur in Ggw. von Pyridin u. liefert: *Chlorpentaoxycyclohexan*, $C_6H_6(OH)_5Cl$, Zers.-Punkt 248°; *Tetrachlordioxycyclohexan*, $C_6H_6(OH)_2Cl_4$, F. 186—187°; Gemisch von *Tri*- u. *Tetrachlorbenzol*; Gemisch von *Tri*- u. *Tetrachlorphenol*. (Proceed. Imp. Acad., Tokyo 2. 544—46.)

LINDENBAUM.

H. Hartman, *Über einige Dicyclohexylderivate*. Schüttelt man 2 Moll. Cyclohexanon mit 1 Mol. Hydrazinsulfat u. 2 Moll. KCN in wss. Lsg. 1 Tag bei Raumtemp., so vollzieht sich unter Abspaltung von $K_2SO_4 + 2 H_2O$ dieselbe Rk. wie bei aliphat. Ketonen unter glatter Bldg. von *Di-[1-cyancyclohexyl]-hydrazin*, $C_{14}H_{22}N_4$ (I),

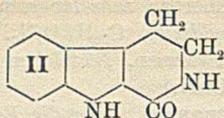
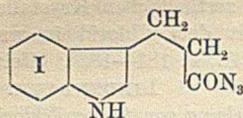


Krystalle aus A., F. 145° (Gasentw.). — *1,1'-Dicyanazocyclohexan*, $C_5H_{10} > C(CN) \cdot N : N \cdot (CN) < C_5H_{10}$. Aus I. in wss. Suspension mit Bromwasser

unter Kühlen u. Schütteln. Weißes Prod. aus tiefsd. Lsg., F. ca. 100° (N-Entw.). — *1,1'-Dicyandicyclohexyl*, $C_5H_{10} > C(CN) \cdot (CN) < C_5H_{10}$. Aus vorigem in sd. Toluol bis zur Beendigung der N-Entw. Blättchen, F. 220°. Wird von sd. 50%ig. H_2SO_4 oder 40%ig. KOH nicht verändert. — *1-Cyandicyclohexyl-1'-carbonsäure*, $C_5H_{10} > C(CN) \cdot (CO_2H) < C_5H_{10}$. 1. Voriges in 30 Teilen konz. H_2SO_4 lösen, 1 Stde. auf 100° erhitzen, nach Abkühlen überschüssiges $NaNO_2$ eintragen, langsam bis auf 100° erhitzen, dann auf Eis. 2. Aus vorigem durch Schmelzen mit KOH. Nach Umfällen aus alkal. Lsg. F. 185° (Gasentw.). Wird von Na u. sd. A. nicht verändert. — Schließlich wurde noch versucht, die Dicarbonsäure von I. aus zu erhalten. I. wurde mit KOH (1:1) in A. oder CH_3OH 3 Stdn. gekocht, in W. gegossen, Öl im Vakuum dest. Scheint *1-Amino-1-cyancyclohexan*, $C_7H_{12}N_2$, zu sein. Kp_{17} 153°, F. 32°, l. in verd. Säuren, färbt sich an der Luft dunkel. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 46. 150—53. Delft, Univ.)

LINDENBAUM.

Richard Helmuth Fred Manske und Robert Robinson, *Die Zersetzung des $\beta,3$ -Indolylpropionazids*. $\beta,3$ -Indolylpropionazid (I) liefert in benzol. Lsg. bei Ggw.

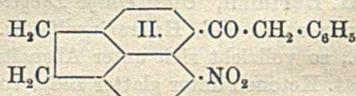
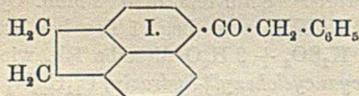


von HCl zers. intermediär das *Carbimid*, welches unter intramolekularer Kondensation 3-Keto-3,4,5,6-tetrahydro-4-carboline (II) bildet. Die Konst. von II folgt aus der Zn-Staubdest.,

welche zu Norharman u. Indol führt.

Versuche: Aus Benzoldiazoniumchlorid u. Cyclopentanoncarbonsäureäthylester das Phenylhydrazon des sauren Äthylesters der α -Keto adipinsäure u. hieraus durch Erwärmen in 98% A. mit konz. H_2SO_4 $\beta,2$ -Carboäthoxy-3-indolylpropionsäure-äthylester, Kp. 212°, aus Bzl., F. 95—96°. Hieraus wie üblich $\beta,3$ -Indolylpropionsäure-methylester, $C_{12}H_{13}O_2N$, aus Methylalkohol, F. 79—80° u. weiter mit Hydrazinhydrat $\beta,3$ -Indolylpropionhydrazid, $C_{11}H_{13}ON_3$, aus A., F. 129—130°. Das hieraus gewonnene Azid (I) wurde nicht isoliert, sondern gleich in sd. Bzl. mit gasförmiger HCl zers. Es entstand 3-Keto-3,4,5,6-tetrahydro-4-carboline, $C_{11}H_{10}ON_2$ (II), aus A., F. 173—174°. (Journ. chem. Soc. London 1927. 240—42. Manchester, Univ.) TAUBE.

Paul Ruggli und Alfred Jenny, *Über Derivate des Acenaphthens*. Als Ausgangsmaterial diente das Keton I., dessen Darst. verbessert wurde. Mehrere Deriv. desselben wurden dargestellt. — Die von I. aus leicht erhältliche Verb. $C_{12}H_9 \cdot CCl : CH \cdot C_6H_5$ läßt sich nicht in das entsprechende Acetylderiv. überführen, da die Abspaltung von HCl auf keine Weise gelingt. Sie verhält sich also darin wie die analoge α -Naphthylverb., aber anders wie die β -Naphthylverb. (RUGGLI u. REINERT, Helv. chim. Acta 9. 71; C. 1926. I. 2468). — Das Acetylderiv. wurde auch wie folgt darzustellen versucht: I. läßt sich leicht zum Diketon $C_{12}H_9 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$ oxydieren. Dieses sollte in das Dihydrazon übergeführt u. letzteres sodann nach CURTIUS mittels HgO zum Acetylderiv. oxydiert werden. Das Diketon bildet indessen nur ein *Monohydrazon*, im Gegensatz zum Phenyl- α - u. - β -naphthylglyoxal (l. c.), welche glatt *Dihydrazone* bilden. Von letzteren konnte das β -Deriv. leicht in das betreffende Acetylen übergeführt werden, während das α -Deriv. mit HgO in der Kälte nicht reagiert, in der Wärme verharzt wird. — Ein Nitroderiv. von I. konnte nur unter besonderen Bedingungen



erhalten werden. Es besitzt jedenfalls Formel II. u. ist äußerst empfindlich, indem es von Alkalien, Oxydationsmitteln, H_2SO_4 oder Pyridin unter Harzbdg. zers. wird. Mit NH_2OH liefert es kein Oxim, sondern eine mit II. isomere Verb. — Bei der Bromierung von I. tritt das Br in die mittlere CH_2 -Gruppe ein.

Versuche. Benzylacenaphthylketon, $C_{20}H_{16}O$ (I.). Je 200 g Acenaphthen u. Phenylacetylchlorid in 1,5 l CS_2 lösen, in $\frac{1}{2}$ Stde. 250 g $AlCl_3$ eintragen, $1\frac{1}{2}$ Stdn. kochen, dann auf Eis + HCl, schwarze M. durch mehr CS_2 in Lsg. bringen, CS_2 -Lsg. trocknen usw., Prod. vorsichtig aus Ölbad im Vakuum fraktionieren. Unter 11—12 mm geht das Keton bei 280—310° über. Krystalle aus A., F. 114°, ll. in h. A., Chlf., wl. in Ä., k. A., Eg. Ausbeute 65—58%. Oxim, $C_{20}H_{17}ON$, Nadeln aus A., F. 138°; wl. in Ä., k. A., unl. in verd. KOH. Phenylhydrazon, Krystalle, F. 138—139°. Pikrat, gelbe Krystalle aus Bzl., F. 113—116°. — 1-Phenyl-2-acenaphthyl-2,2-dichloräthan, $C_{12}H_9 \cdot CCl_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Aus I. u. PCl_5 in sd. Chlf. (20 Min.), mit eisk. Sodalsg. u. W. waschen, im Vakuum eindunsten. Braunes Öl, nicht weiter zu reinigen. — 1-Phenyl-2-acenaphthyl-2-chloräthylen, $C_{12}H_9 \cdot CCl : CH \cdot C_6H_5$. Aus vorigem durch kurzes Kochen mit methylalkoh. KOH u. Zusatz von h. W. bis zur Trübung, weniger gut durch Er-

hitzen im Vakuum auf 140° ($3/4$ Stde.). Filzige Nadeln aus A., F. $77,5^{\circ}$, zl. in Chlf., wl. in Ä., k. A. Entfärbt KMnO_4 langsam. — *Phenylacenaphthylglyoxal*, $\text{C}_{12}\text{H}_9 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. 10 g I. in Pyridin unter Rühren bei 50 — 55° mit wss. Lsg. von 12 g KMnO_4 versetzen, Filtrat bis zur Trübung mit h. W. verd. Gelbe Nadeln, F. $148,5^{\circ}$, wl. in Ä., k. A., Eg. — *Hydrazon*, $\text{C}_{12}\text{H}_9 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{:N} \cdot \text{NH}_2) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Mit N_2H_4 -Hydrat in sd. A. Nadelchen aus A., F. 199 — 200° unter N-Entw., zl. in h. A., Chlf., wl. in Ä., k. A., Bzl. — *Oxim* oder *Isonitrosobenzylacenaphthylketon*, $\text{C}_{12}\text{H}_9 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{:N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. 1. Aus dem Diketon mit NH_2OH , HCl u. BaCO_3 in sd. A. (4 Stdn.), mit HCl -haltigem W. fällen. 2. Weniger gut aus I. u. Amylnitrit in Amylalkohol bei 120° unter Einleiten von HCl . Krystalle aus A., F. 204 — 205° (Zers.), zl. in h. A., wl. in k. A., Eg., unl. in verd. KOH . — *Chinoxalin* $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2$. Aus dem Diketon mit o-Phenylendiamin in sd. A. Nadeln aus A., F. 162° , wl. in A., Bzl. — *1-Phenyl-1-brom-2-acenaphthyläthanon*-(2), $\text{C}_{12}\text{H}_9 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Aus I. mit Br in sd. Chlf. Krystalle aus A. (Kohle), F. 118° , zl. in Chlf., Bzl., wl. in Ä., k. A. Färbt sich an der Luft bald gelb. — *1-Phenyl-1-oxy-2-acenaphthyläthanon*-(2), $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_2$. Aus vorigem mit KOH in sd. CH_3OH (15 Min.), mit h. W. bis zur Trübung versetzen. Filzige Nadeln aus A., F. 138° , ll. in h., zl. in k. A. Wird von KMnO_4 in Pyridin zu obigem Diketon oxydiert. *Benzoyl-deriv.*, $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{O}_3$; in k. Pyridin + wenig Chlf.; krystallin. aus A., F. 156° . — *Benzyl [nitroacenaphthyl]-keton*, $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$ (II.). 10 g I. in 30 ccm w. Eg. + 20 ccm Acetanhydrid lösen, unter Schütteln abkühlen, Suspension mit Mischung von 4,5 ccm HNO_3 (D. 1,4) u. 12 ccm Acetanhydrid unter Kühlung versetzen, unter Schütteln auf höchstens 50° erwärmen lassen, nach 2-std. Stehen in Eiswasser kühlen, Prod. absaugen, unter A. stehen lassen, über KOH trocknen. Grüdlichgelbe Nadeln aus Essigester, F. 189° , zl. in Chlf., h. Eg., Essigester, swl. in Ä., k. A. Mit verd. NaOH in k. A. grün, dann schwarzbraun u. Verharzung. — *1-Phenyl-2-[nitroacenaphthyl]-2,2-dichloräthan*, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_{12}\text{H}_8 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Darst. wie oben. Chlf.-Lsg. stark eindunsten, mit Ä. oder PAe. versetzen, auf ca. -20° abkühlen. Nadeln aus Chlf. + Ä., F. 136° unter HCl -Entw., zl. in Chlf., wl. in Ä., PAe. — *1-Phenyl-2-[nitroacenaphthyl]-2-chloräthylen*, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_{12}\text{H}_8 \cdot \text{CCl} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Aus vorigem bei 140° im Vakuum (1 Stde.). Gelbliche Krystalle aus A., F. 160 — 161° . — *Verb. $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$* . Aus II. mit NH_2OH , HCl u. BaCO_3 in sd. A., mit verd. HCl fällen. Gelbe Nadeln aus A., F. 136 — 137° , zl. in Chlf., swl. in A., Essigester. Wird von verd. NaOH zers. — *Phenyl- β -naphthylglyoxalhydrazon*, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{ON}_2$. Aus dem Diketon (l. c.) u. N_2H_4 -Hydrat in sd. A. Krystallpulver aus A., F. 136° . — *Dihydrazon*, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_4$. Aus denselben Komponenten + einigen Tropfen A. (Rohr, 100° , 15 Stdn.). Nach Waschen mit Ä. u. A. Nadeln aus A., F. 163° , Zers. bei ca. 200° , zl. in Chlf., h. A., wl. in k. A., PAe. — *Phenyl- β -naphthylacetylen*. Aus vorigem durch Schütteln mit HgO in Bzl. (15 Stdn.). Krystallin. aus A., F. 117° (l. c.). Gibt mit konz. H_2SO_4 Benzyl- β -naphthylketon. — *Phenyl- α -naphthylglyoxalhydrazon*, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{ON}_2$, Krystallpulver aus A., F. 152° . — *Dihydrazon*, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_4$, Nadeln aus Chlf. + PAe., F. 217 — 218° unter N-Entw., zl. in Chlf., wl. in A., PAe. (Helv. chim. Acta 10. 228—42. Basel, Univ.)

LINDENBAUM.

Ch. Courtot und C. Vignati, *Untersuchungen in der Fluorennreihe*. (Vgl. S. 1835.) KORCZYNSKI, KARLOWSKA u. KIERZEK (S. 1836) behaupten, daß die *Diazoverb. des 2-Aminofluorens* so stabil sei, daß sie der SANDMEYERSCHEN Rk. widersteht. Nach den Erfahrungen der Vff. verhält sich die Verb. indessen durchaus n. So wird das *2-Chlorfluoren* leicht wie folgt erhalten: 9,1 g 2-Aminofluoren mit 40 ccm 10% ig. HCl erwärmen, unter Rühren auf Raumtemp. abkühlen, 25 ccm 2-n. NaNO_2 zugeben, worauf das Diazoniumchlorid in smaragdgrünen, seidigen Krystallen ausfällt. Sodann in 70 ccm konz. HCl + 14 g CuCl gießen, erhitzen, tiefbraunes Prod. absaugen, mit NH_4OH waschen, in Ä. aufnehmen, mit verd. NaOH u. HCl reinigen usw. Nach Krystallisation aus A., dann Sublimation F. 97° , ll. in A., Ä., Bzl. Ausbeute ca. 50% . — *2-Brom-* u. *2-Jodfluoren* werden ebenso u. mit gleichen Ausbeuten erhalten. —

Die Konst. des l. c. beschriebenen *2-Brom-7(?)-nitrofluorens* u. damit auch der aus demselben dargestellten Verbb. wurde erstens bewiesen durch Überführung des *2-Brom-7(?)-aminofluorens* mittels Diazork. in *Dibromfluorenon*, F. 197—198°, ident. mit der *2,7-Verb.* von SCHMIDT u. BAUER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 3753 [1905]), deren Konst. feststeht. Das Bromnitrofluoren ist also ebenfalls die *2,7-Verb.* Ein zweiter Beweis besteht darin, daß es auch durch Bromierung von *2-Nitrofluoren* in Chlf. bei 0—3° neben *2-Nitro-9-bromfluoren* (F. 142°; vgl. S. 1836) erhalten wird. (Compt. rend. Acad. Sciences 184. 607—09.) LINDENBAUM.

Hans Eduard Fierz-David, *Über die Anthrachinonsulfonsäuren*. 1. *Die α -Sulfonsäuren des Anthrachinons* (mit **Adolf Krebs**). 2. *Die β -Sulfonsäuren und α -Monosulfonsäure* (mit **Walter Anderau**). Die Literaturangaben über die Bldg. dieser Säuren sind nicht immer zutreffend, z. B. daß bei der Sulfonierung des Anthrachinons in Ggw. von Hg-Salzen fast nur α -Säuren entstehen sollen. — *Anthrachinon- α -sulfonsäure*. 208 g Anthrachinon u. 2—4 g HgO oder Hg-Sulfat in 200 g 20%ig. Oleum bei 50° lösen, bei 135° 50 g 60%ig. oder 75 g 40%ig. Oleum eintropfen, noch 1 Stde. erhitzen, in 2 l Eiswasser gießen, kochen, Filtrat von Anthrachinon (60 g) mit h. konz. Lsg. von 80 g KCl versetzen, K-Salz bei 60° absaugen. Erhalten 190 g, aus der Mutterlauge noch 11 g. Reinigung aus W. + KCl. Freie Säure, aus dem Ba-Salz mit H₂SO₄, hellgelb, sl. in W., daraus mit konz. HCl Blättchen mit 3 H₂O; wasserfrei, aus Eg., F. 218°. Salze (Zahlen in Klammern = g Salz in 100 ccm Lsg. bei 18 u. 100°): Na + 1 H₂O (1,18 u. 5,1); K (1,086 u. 3,81); NH₄ (1,45 u. sl.); Ca + 3 H₂O (0,406 u. 1,82); Sr + 3 H₂O (0,116 u. 0,705); Ba + 1 H₂O (0,040 u. 0,100); Mg + 16 H₂O (1,012 u. 4,79); Fe^{II}, Co, Ni, Zn, Cu^{II}, sämtlich + 8 H₂O; Cd u. Mn^{II} + 16 H₂O; Pb + 6 H₂O. — *Disulfonierung*. 200 g Anthrachinon (gereinigt durch Umlösen aus konz. H₂SO₄ bei 130° bis zur beendigten SO₂-Entw.) + 4 g HgO in 400 g 18%ig. Oleum eintragen, bei 120° 140 g 66%ig. Oleum eintropfen, noch 10—12 Stdn. erhitzen, nach Abkühlen auf 50° 100 g konz. H₂SO₄ zugeben. Über Nacht ausgefallene 1,5-Säure mit KCl in das K-Salz (ca. 195 g) überführen. Sulfonierungsmutterlauge mit gleichem Vol. W. verd., nach 2—3 Tagen ausgefallene 1,8-Säure in das K-Salz (ca. 100 g) überführen; oder einfach Mutterlauge in 1—2 l W. gießen, mit KCl fällen. Die Mutterlauge der 1,8-Säure enthält noch 25—30% Disulfonsäuren (1,5, 1,6 u. 1,7), deren Trennung nicht möglich ist. — *1,5-Anthrachinondisulfonsäure*, C₁₄H₈O₈S₂ + 4 H₂O. Aus dem Ba-Salz mit sd. verd. H₂SO₄ (1 Stde.), nach Einengen mit konz. HCl fällen. Gelbe Nadeln aus HCl, Tafeln aus Eg. + 5% W., F. 310—311° (Zers.), l. in 1,5 Teilen W. oder A. von 15°, in ca. 10 Teilen Eg., wl. in HCO₂H, Amylalkohol, swl. in Aceton, Chlorbenzol. In konz. H₂SO₄ ist das Tetrahydrat zl. (goldgelb), die wasserfreie Säure swl. Salze (Zahlen in Klammern = Löslichkeit bei 18 u. 100°): Na + 5 H₂O (1: 54, 3: 7); K (1: 145 u. 28); NH₄ (1: 44 u. 13); Ca + 3 H₂O (1: 108); Sr + 3 H₂O (1: 360); Ba + 2 H₂O (1: 2100); Pb + 4 H₂O (1: 900 u. 300); Mg + 8 H₂O (1: 49 u. 5,5); Zn + 8 H₂O (1: 21 u. 15); Fe^{II} + 8 H₂O (1: 36); Co + 8 H₂O (1: 35); Ni + 8 H₂O (1: 75); Cu + 8 H₂O (1: 33); Cd + 7 H₂O (1: 34); Mn + 6 H₂O; Anilin (1: 250). — *Disulfochlorid*, C₁₄H₆O₆Cl₂S₂. Aus der Säure oder dem K-Salz mit PCl₅ + POCl₃ (120°, 6—12 Stdn.), dann auf Eis. Gelbe Nadeln aus Nitrobenzol, F. 265—270° (Zers.), swl., mit W. ziemlich schwer verseifbar. Wird von SOCl₂ (220°, 7 Stdn.) glatt in 1,5-Dichloranthrachinon übergeführt. — *Disulfanilid*, C₂₆H₁₈O₆N₂S₂. Aus vorigem mit Anilin (Wasserbad). Rötlich gelbe Prismen aus Nitrobenzol, F. 269—270° (Zers.). Küpe weinrot. Nebenprod.: 1,5-Dianilinoanthrachinon. — *Disulfamid*, F. über 350°, swl. — Mit Pyridin liefert das Chlorid die Pyridiniumverb., in Ggw. von W. das Pyridinsalz, gelbliche Blättchen aus A., F. 245—246°. — *1,8-Anthrachinondisulfonsäure*, C₁₄H₈O₈S₂ + 5 H₂O. Darst. wie oben, aber 4—6 Stdn. kochen. F. 293—294° (Zers.), l. in 1,5 Teilen W. von 18°. Salze: Na + 4 H₂O (1: 95 u. 8); K + 2 H₂O (1: 565 u. 45); NH₄ + 2 H₂O (1: 102 u. 7); Ca + 5,5 H₂O (1: 1400 u. 88); Sr + 3,5 H₂O

(1: 2500 u. 500); Ba + 3,5 H₂O (1: 3600); Pb + 1 H₂O (1: 850); Mg + 6 H₂O (1: 100 u. 14); Zn + 6 H₂O (1: 83); Fe^{III} + 6 H₂O (1: 93); Co + 6 H₂O (1: 178); Ni + 6 H₂O (1: 132); Cu + 7 H₂O (1: 63); Cd + 5 H₂O (1: 230); Mn + 4 H₂O (1: 100); Anilin (1: 42). — *Disulfchlorid*, C₁₄H₆O₆Cl₂S₂, gelbe Prismen, F. 222—223° (Zers.), ll. in Nitroblz., zl. in Chlorblz., wl. in Eg., leichter verseifbar als die 1,5-Verb. Rk. mit SOCl₂ weniger glatt. — *Disulfamid*, C₂₆H₁₈O₆N₂S₂, gelb, kristallin. aus Nitro- oder Chlorblz., F. 237—238° (Zers.). Nebenprod.: 1,8-Dianilinoanthrachinon, mit Ä. oder Chlf. entfernbar. — *Disulfamid*, F. über 340°. — Zur Gewinnung der 1,6- u. 1,7-Säuren stellt man erst die *1-Nitroanthrachinon-6- u. -7-sulfonsäuren* (α- u. β-Säure von CLAUS) dar. 300 g entwässertes „Silbersalz“ in 600 g Monohydrat lösen, bei 80° Gemisch von je 80 g HNO₃ (D. 1,52) u. Monohydrat eintropfen, noch 1/2 Stde. auf 100° erhitzen, in 1,5 l W. gießen, 80 g NaCl zugeben, Nd. in 1 l sd. W. lösen. Beim Erkalten fällt das 1,6-Salz aus (ca. 155 g), aus dem Filtrat nach Eindampfen auf 500 ccm das 1,7-Salz (nach Umlösen ca. 190 g). Diese Salze werden zur Überführung in die Disulfonsäuren mit Na₂SO₃ in W. 3 Stdn. gekocht. Im Falle 1,6 fällt man mit KCl das K-Salz aus, löst dieses in h. W., säuert mit HCl an u. kocht zur Entfärbung mit einer Spur KClO₃. Im Falle 1,7 kocht man nach Zusatz von W. u. HCl das SO₂ fort, entfärbt mit KClO₃ u. fällt mit BaCl₂ zerlegt den Nd. mit H₂SO₄, fällt jetzt als K-Salz u. kristallisiert dieses aus 30%_{ig} A. um. — *1,6-Anthrachinondisulfonsäure*, C₁₄H₆O₈S₂ + 5 H₂O. Darst. über das Ba-Salz. Gelbe Nadeln aus HCl, goldgelbe Prismen aus Eg., F. 215—217° (Bräunung), l. in 1 Teil W. von 18°. Gibt im Vakuum 2,5 H₂O ab u. ist dann luftbeständig, so daß die wasserfreie Säure nur 2,5 H₂O an der Luft aufnimmt. Salze: Na + 3 H₂O (1: 25 u. 6); K + 1,5 H₂O (1: 95 u. 7); NH₄ (1: 19 u. 3); Ca + 5 H₂O (1: 65 u. 6); Ba + 2 H₂O (1: 1500 u. 650); Mg + 8 H₂O (1: 7 u. 2,5); Ni + 8 H₂O (1: 50). — *Disulfchlorid*, C₁₄H₆O₆Cl₂S₂, gelbe Nadeln aus Nitro- oder Chlorblz., F. 197—198° (Zers.), schwer verseifbar. Gibt mit SOCl₂ ca. 80% 1,6-Dichloranthrachinon. — *Disulfamid*, C₂₆H₁₈O₆N₂S₂, gelb, kristallin. aus Chlorblz. oder Anisol, F. 227—228° (Zers.). Gibt mit Nitroblz. ein Additionsprod., gelbe Krystalle, F. 142—143°. — *1,7-Anthrachinondisulfonsäure*, C₁₄H₆O₈S₂ + 4 H₂O. Darst. über das Ba-Salz oder Sulfochlorid. Gelbes Krystallpulver aus Eg., F. 120° (?) im Krystallwasser, hygroskop., sl. in W. u. A. Salze: Na + 2 H₂O (1: 10 u. 2); K + 2 H₂O (1: 23 u. 2); NH₄ + 2 H₂O (1: 12 u. 2); Ca + 6 H₂O (1: 6 u. 3); Ba + 2,5 H₂O (1: 530 u. 90); Mg + 10 H₂O (1: 3 u. 1); Ni + 10 H₂O (1: 2). — *Disulfchlorid*, C₁₄H₆O₆Cl₂S₂. Bildet sich schwerer (ca. 20 Stdn.). Braungelbe Tafeln aus Nitroblz., F. 231—232° (Zers.), sehr leicht verseifbar. Rk. mit SOCl₂ wenig glatt. — *Disulfamid*, C₂₆H₁₈O₆N₂S₂, gelbe Prismen aus Anisol oder Chlorblz., F. 237—238° (Zers.). Küpe tiefrot.

Chlorierung u. Bromierung der Disulfonsäuren. 1,5-Säure. Mit 2 Teilen NaClO₃ in verd. HCl (100°, einige Stdn.): quantitativ *1,5-Dichloranthrachinon*, gelbe Nadeln aus Nitroblz., F. 244—245°. — Aus dem K-Salz mit 0,5 Teil NaClO₃ bei 90° (1 1/2 Stdn.): etwas Dichlorderiv. u. ca. 88% chloranthrachinonsulfonsaures K, enthaltend 5—10% disulfonsaures K. Über das Ca- u. Ba-Salz erhält man reine *1,5-Chloranthrachinonsulfonsäure*, C₁₄H₇O₆ClS + 4 H₂O, citronengelbe rhomb. Prismen aus HCl oder Eg., F. 236—237° (Zers.), l. in 2 Teilen W. von 18°. H₂SO₄-Lsg. gelb. Salze: Na + 0,5 H₂O (1: 95); K + 2 H₂O (1: 260); Ca + 2 H₂O (1: 780 u. 250); Mg + 8 H₂O (1: 295); Ni + 8 H₂O (1: 710). — Aus 3 g (Säure + 4 H₂O) u. 8 g Br in W. (240°, 24 Stdn.): glatt *1,5-Dibromanthrachinon*, gelbe Nadeln aus Nitroblz., F. 291—292°. — Mit der halben Menge Br (200°, 20 Stdn.): 30% Dibromderiv., außerdem *1,5-Bromanthrachinonsulfonsäure* über die K- u. Ba-Salze, gelbe Nadeln mit 2,5 H₂O aus Aceton, F. 265—266° (Zers.). K-Salz + 2 H₂O, gelbe Nadeln aus W. — Bromierung der 1,5-Chlorsulfonsäure (230°, 30 Stdn.) liefert *1,5-Chlorbromanthrachinon*, eigelbe trikline Nadeln, F. 267—268°. H₂SO₄-Lsg. rötlichgelb. — 1,8-Säure.

Chlorierung verläuft ebenso. *1,8-Dichloranthrachinon*, gelbe Nadeln aus Nitroblz., F. 201—202°. — *1,8-Chloranthrachinonsulfonsäure*, mit 3 H₂O, F. 183—184° (Zers.). Salze: Na + 1 H₂O (1:73 u. 7); K + 2 H₂O (1:235 u. 18); Ca + 4 H₂O (1:260 u. 51); Ba + 3 H₂O (1:560 u. 100); Mg + 6 H₂O (1:200 u. 35); Ni + 6 H₂O (1:225). — Aus 5 g (Säure + 5 H₂O) u. 10 g Br (240°, 30 Stdn.): 80% *1,8-Dibromanthrachinon*, orangegelbe Nadeln aus Chlorblz., F. 232—233°. H₂SO₄-Lsg. orangefort. — Ebenso bei 200—220°: nur 10—15% Dibromderiv., außerdem Gemisch von Bromsulfonsäure u. Disulfonsäure. — *1,8-Chlorbromanthrachinon*, orangegelbe Nadeln aus Nitroblz., F. 209—210°. — 1,6-Säure. Chlorierung verläuft etwas schwerer. Aus 7 g (Säure + 2,5 H₂O) u. 20 g NaClO₃ (20 Stdn.): glatt *1,6-Dichloranthrachinon*, gelbe Nadeln aus Anisol, F. 202,5—203,5°. Mit nur 15 g NaClO₃ (9 Stdn.): 40% Dichlorderiv. u. 59% *1-Chloranthrachinon-6-sulfonsäure*, schwefelgelbe Blättchen mit 3 H₂O aus Eg., F. 248—249° (Zers.), l. in 4 Teilen W. von 18°, wl. in Aceton, Chlorblz. Salze: K (1:580); Ca + 2 H₂O (1:6400). — Aus 3 g Säure u. 8 g Br (220°, 30 Stdn.): nur 10% *1,6-Dibromanthrachinon*, gelbe Nadeln aus Anisol, F. 203—204°; H₂SO₄-Lsg. orangegelb. Außerdem reichlich *1-Bromanthrachinon-6-sulfonsäure*, C₁₄H₇O₅BrS + 4 H₂O, gelbe Blättchen aus Eg., F. 268—269°. — 1,7-Säure. 7-std. Chlorierung liefert glatt *1,7-Dichloranthrachinon*, C₁₄H₆O₂Cl₂, Nadelchen aus Nitroblz., F. 213 bis 214°. Bei kürzerer Chlorierung entsteht weniger desselben, dafür *1-Chloranthrachinon-7-sulfonsäure*, sl. in W., daher nur gelatinös erhalten. Salze: K + 1 H₂O (1:50); Ca + 2 H₂O (1:75). — Zur Gewinnung der noch unbekanntenen 6- u. 7-Chloranthrachinon-1-sulfonsäuren wurden die CLAUSSchen Säuren (vgl. oben) chloriert u. versucht, die NO₂-Gruppen durch SO₃H zu ersetzen. Letzteres gelang nicht. *1-Nitro-6-chloranthrachinon*, C₁₄H₆O₄NCl, blaßgelbe Blättchen aus Nitroblz., F. 274 bis 275°. — *1-Amino-6-chloranthrachinon*. Mit Na₂S oder SnCl₂. Dunkelrote Nadeln aus Nitro-, Dichlorblz., Anisol, F. 210—211°. *Acetylderiv.*, orangefort Nadeln aus Xylol, F. 211—212°. — *1-Nitro-7-chloranthrachinon*, gelbliche Prismen aus Anisol oder Chlorblz., F. 256—257°. — *1-Amino-7-chloranthrachinon*, braunrot, krystallin., F. 212—213°. *Acetylderiv.*, orangegelb, krystallin. aus Xylol, F. 206—207°.

■ *Anthrachinon-β-sulfonsäure*. 208 g Anthrachinon in 200 g 20%ig. Oleum eintragen, langsam auf 135° u. dann 3 Stdn. bei dieser Temp. erhitzen, währenddessen 75 g 40%ig. Oleum eintropfen, noch 1 Stde. auf 140° erhitzen, in 2 l W. gießen, auf 80° bringen, Anthrachinon (51 g) absaugen, h. Lsg. mit 200 g NaCl versetzen, nach Erkalten abgeschiedenes „Silbersalz“ (wasserfrei 210 g) aus 1,5 l W. umkrystallisieren. Darst. der freien Säure über das Ba-Salz, stark eingeeengte sirupöse Lsg. mit konz. HCl fällen. Citronengelbe Blättchen mit 3 H₂O, l. in ca. 1,5 Teilen W.; wasserfrei, aus Eg., F. unscharf (Zers.). Salze (Zahlen in Klammern = g Salz in 100 ccm Lsg. bei 18 u. 100°): Na + 1 H₂O (0,83 u. 21,0); K (0,89 u. 12,4); NH₄ (4,99 u. 45,9); Mg + 2 H₂O (0,356 u. 1,032); Ca + 2 H₂O (0,137 u. 0,552); Sr + 1 H₂O (0,097 u. 0,508); Ba + 1 H₂O (0,034 u. 0,213); Fe^{II}, Co, Ni, sämtlich + 6 H₂O; Mn^{II}, Zn, Cd, sämtlich + 2 H₂O; Cu + 1 H₂O; Pb + 3 H₂O. — *Anthrachinon-2,6- u. -2,7-disulfonsäuren*. 208 g Anthrachinon in 200 g 35%ig. Oleum bei 80° lösen, bei 135—145° in 6—8 Stdn. 200 g 60%ig. Oleum zugeben, erhitzen, bis eine Probe von W. nicht mehr gefällt wird, u. darauf noch 1 Stde., nach Erkalten 600 g Eis zugeben, auf 1 l bringen, 80—90 g NaCl oder ca. 140 g Soda eintragen. Nach 24 Stdn. sind 128 g 2,6-Salz ausgefallen. Mutterlauge nach Verd. auf 2—3 l mit Ca(OH)₂ h. neutralisieren, 60 g Soda zugeben, Gips abfiltrieren u. mit W. auskochen, Gesamtlsg. stark einengen, ausgefallenes 2,7-Salz mehrmals aus NaCl-Lsg. umlösen. Erhalten ca. 170 g. Darst. der freien Säuren aus den Disulfochloriden (vgl. unten) mit sd. W., einengen, mit konz. HCl fällen. 2,6-Säure krystallisiert mit 6 H₂O u. löst sich in ca. 1,2 Teilen W. 2,7-Säure nicht krystallin. erhalten, da zu ll. — 2,6-Salze: Na + 2 H₂O (3,90 u. 18,33); K (1,47 u. 7,82); NH₄ (5,48 u. 31,20); Mg + 3 H₂O (2,47); Ca + 5 H₂O (1,53 u. 2,37); Sr (0,235 u. 0,380);

Ba + 5 H₂O (0,043 u. 0,165); Fe^{II}, Co, Ni, sämtlich + 8 H₂O; Zn + 6 H₂O; Cu + 4 H₂O; Pb + 5 H₂O. — 2,7-Salze: Na + 4 H₂O (30,53 u. sl.); K + 1 H₂O (12,17 u. sl.); NH₄ + 1 H₂O (18,10 u. sl.); Mg + 5 H₂O (29,06 u. sl.); Ca + 2 H₂O (5,06 u. 6,24); Sr + 2 H₂O (0,65 u. 1,32); Ba + 1 H₂O (0,247 u. 0,403); Fe^{II}, Co, Ni, Cu, sämtlich + 6 H₂O; Zn + 4 H₂O; Pb + 2 H₂O. — *Anthrachinon- α -sulfochlorid*, C₁₄H₆O₄ClS. Aus dem K-Sulfonat mit PCl₅ u. POCl₃ (3 Stdn. kochen), dann in Eiswasser. Gelbe Nadeln aus Nitro- oder Chlorbzl., F. 216—218°, durch sd. W. leicht verseifbar. — *β -Sulfochlorid*, hellgelbe Nadelchen aus Bzl. oder Chlorbzl., F. 197°, schwerer verseifbar. — 2,6- u. 2,7-*Disulfochlorid*, C₁₄H₆O₆Cl₂S₂. Größere Mengen werden besser dargestellt, indem man 42 g Na-Disulfonat mit 300 g ClSO₃H 6 Stdn. auf 95° erhitzt u. in Eiswasser gießt. 2,6-Verb., gelbe Blättchen aus Chlorbzl., F. 250°. 2,7-Verb., gelbe Nadeln aus Chlf. oder Anisol, F. 186°. Beide werden erst in 8 bis 10 Stdn. von sd. W. verseift, schwerer als die 1,5- u. 1,8-Verbb. — Kocht man Na-2,6-Disulfonat mit NaClO₃ u. HCl, so entsteht nur wenig 2,6-*Dichloranthrachinon*, C₁₄H₆O₂Cl₂, das aus dem Nd. mit Bzl. extrahiert wird u. gelbe Blättchen aus Chlorbzl. oder Anisol, F. 282°, bildet. Hauptprod. ist 2,6-*chloranthrachinonsulfonsaures Na*. Daraus das *Ba-Salz*, (C₁₄H₆O₅ClS)₂Ba + H₂O, gelbe, mikrokristall. Blättchen. — 2,6-*Chloranthrachinonsulfochlorid*, C₁₄H₆O₄Cl₂S, tiefgelbe Nadeln aus Chlorbzl., F. 202°. — Na-2,7-Disulfonat gibt mit naszierendem Cl nur wenig 2,7-*chloranthrachinonsulfonsaures Na*. *Ba-Salz*, (C₁₄H₆O₅ClS)₂Ba + H₂O, gelbe Nadeln. — 2,7-*Chloranthrachinonsulfochlorid*, C₁₄H₆O₄Cl₂S, gelbe Nadeln aus Chlf., F. 176°. — 2,7-*Dichloranthrachinon*, C₁₄H₆O₂Cl₂. Aus dem Disulfochlorid u. SOCl₂ (220°, 8 Stdn.). Citronengelbe Nadelchen aus Anisol, F. 210°. — Schließlich wurden sämtliche Sulfonsäuren darauf untersucht, ob sich die SO₃H-Gruppen beim Erhitzen mit H₂SO₄ von 96° Bé. ohne oder mit Katalysator gegen H austauschen lassen. Dies ist in Ggw. von Hg bei 210° in 8 Stdn. nur der Fall bei den Säuren α , 1,5 u. 1,8. (Helv. chim. Acta 10. 197—227. Zürich, Techn. Hochsch.)

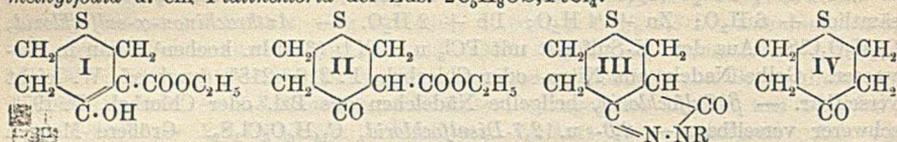
LINDENBAUM.

André Meyer, *Über die Sulfonierung des Anthrachinons in Gegenwart von Quecksilber*. (Vgl. Compt. rend. Acad. Sciences 183. 519; C. 1926. II. 2807.) Die l. c. angegebene Erklärung für die Wanderung der SO₃H-Gruppe aus der α - in die β -Stellung konnte wie folgt bewiesen werden: Erhitzt man α -sulfonsaures K mit 10 Teilen 80%ig. H₂SO₄ u. 5% HgSO₄ auf 190°, so sublimiert schon nach einigen Augenblicken Anthrachinon heraus. Verd. man nach 1½ Stdn. mit W., so erhält man ca. 1/3 der berechneten Menge Chinon. Die Mutterlauge liefert mit naszierendem Cl ein Gemisch von ca. 35% β - u. 65% α -Chloranthrachinon. Die α -Säure ist also von der verd. Säure teilweise hydrolysiert u. das gebildete Chinon nur teilweise zur β -Säure sulfoniert worden, welche gegen H₂SO₄ stabil ist. — Die Behauptung von MARTINET u. ROUX, daß die β -Säure bei 160° (übliche Temp. für die Darst. dieser Säure) in Ggw. von Hg schneller u. mit höherer Ausbeute als ohne Katalysator entsteht, ist unrichtig. Vf. hat 50 g Chinon mit 0,5 g HgSO₄ innig verrieben (dies ist unbedingt nötig, da sonst wirklich β -Säure gebildet wird) u. mit 50 g 50%ig. Oleum 1½ Stde. auf 160° erhitzt. Erhalten: 17% unverändertes Chinon, 57% α -Säure, 20% Disulfonsäuren (1,5 u. 1,8) u. 3% Trisulfonsäure, aber keine β -Säure. Trennung u. Identifizierung der verschiedenen Prodd. wird beschrieben. (Compt. rend. Acad. Sciences 184. 609—11.)

LINDENBAUM.

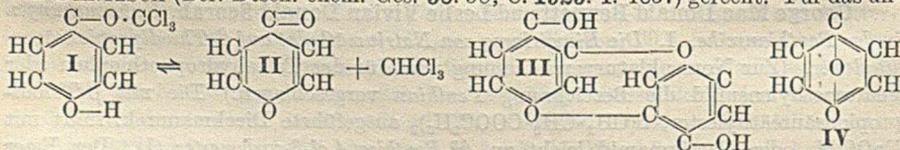
George Mac Donald Bennett und **Leslie Vivian Donald Scora**, *Untersuchungen in der Penthianreihe. I. Die Einwirkung von Natriumäthylat auf β -Thiodipropionsäureäthylester*. (Zur Nomenklaturvereinfachung wird für das Tetrahydropenthiophen oder Pentamethylensulfid die Bezeichnung *Penthian* vorgeschlagen.) Die mit β -Thiodipropionsäureäthylester, S(CH₂·CH₂·COOC₂H₅)₂ ausgeführte Dieckmannreakt. führt mit NaOC₂H₅ oder Natriumamid leicht zu Δ^3 -*Penthian-4-ol-3-carbonester* (I). Der Ester scheidet beim Aufbewahren Krystalle des *Penthian-4-on-3-carbonesters* (II) ab. Die β -Struktur für diesen folgt aus der Bldg. von *Pyrazolonen* des Typs III u. dem Prod.

der k. alkal. oder h. sauren Hydrolyse, dem *Penthian-4-on* (IV). Dises gibt nicht nur die üblichen Ketoderivv., wie *Oxim*, *Semicarbazon*, *Dinitrophenylhydrazon* u. *Dibenzylidenderiv.*, sondern an Hand der Reaktionsfähigkeit des S-Atoms ein *Sulfoniummethyljodid* u. ein *Platinchlorid* der Zus. $2C_5H_9OS, PtCl_4$.



Versuche: Aus β -Jod- oder Brompropionsäure u. Na_2S in alkal. Lsg. β -Thio-dipropionsäure, *Diamid*, $C_6H_{12}O_2N_2S$, aus A., F. 177–178,5°, *Dianilid*, $C_{18}H_{20}O_2N_2S$, aus Toluol, F. 163,5°, *Äthylester*, $C_{10}H_{18}O_4S$, Kp. 174°, $n_D^{20} = 1,46938$. Aus dem Ester in Ä. gel. mit $NaOC_2H_5$ oder Natriumamid unter heftiger Kühlung u. Rühren Δ^3 -*Penthian-4-ol-3-carbonsäureäthylester*, $C_8H_{12}O_3S$ (I), Kp. 150–151°, $n_D^{20} = 1,51574$, mit alkoh. $FeCl_3$ dunkelrote Färbung. Beim Aufbewahren entsteht aus I im Laufe einer Woche *Penthian-4-on-3-carbonsäureäthylester*, $C_8H_{12}O_3S$ (II), F. 59°, *Ba-Salz*, mit $FeCl_3$ erst nach einigen Min. eine Färbung. Aus I mit Phenylhydrazin das *Phenylpyrazolon*, $C_{12}H_{12}ON_2S$ (III), aus Methylalkohol, F. 219°. Analog das *p-Bromphenylpyrazolon*, $C_{12}H_{11}ON_2BrS$, aus Eg., F. 221,5° u. *p-Nitrophenylpyrazolon*, $C_{12}H_{11}O_3N_3S$, aus A., F. 210,5°. Die Verseifung des cycl. Esters mit 5% KOH in der Kälte (3 Tage) oder 10% H_2SO_4 in der Hitze (4 Stdn.) liefert *Penthian-4-on*, C_5H_9OS (IV), aus PAe., F. 65 bis 66°; *Oxim*, C_5H_9ONS , aus W., F. 84–85°; *Semicarbazon*, $C_6H_{11}ON_3S$, aus Essigester, F. 151°; *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, $C_{11}H_{12}O_4N_4S$, aus Eg., F. 186°; *Dibenzylidenderiv.*, $C_{19}H_{16}OS$, aus PAe. u. A., F. 149–151°; *Dipiperonylidenderiv.*, aus Essigester, F. 181°. Aus IV mit Platinchlorid in verd. Methylalkohol die *Verb.*, $C_{10}H_{10}O_2Cl_4S_2Pt$, aus Epichlorhydrin gelbe Polyeder, Zers. ohne F. Aus dem Keton u. überschüssigem CH_3J *Penthianonmethylsulfoniumjodid*, $C_6H_{11}OJS$, aus 96% A., F. 112–113°. (Journ. chem. Soc. London 1927. 194–200. Sheffield, Univ.) TAUBE.

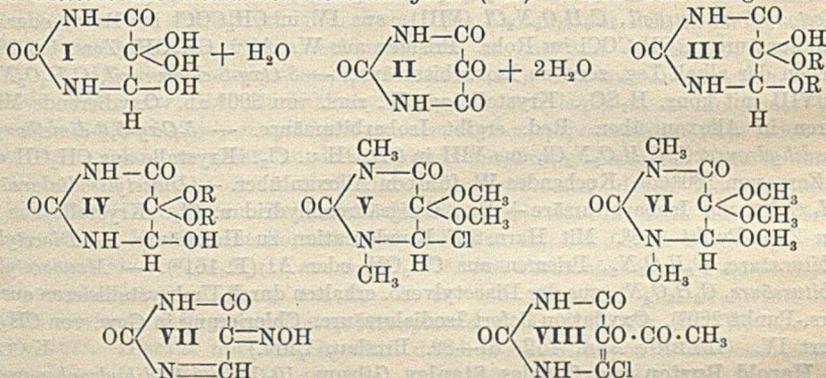
Alfred Ross, *Absorptionsspektren von Pyronderivaten im nahen Infrarot*. V. beschreibt ausführlich App. u. Methode, mit denen die infraroten Absorptionsspektren der Pyronderivv. meist in Chlf. gemessen worden sind. *Dimethylpyron* zeigt scharfe Banden bei 3, 3,43 u. 6,15 μ . Die Methylgruppen im Dimethylpyron mit ihren Banden bei 3,43 u. 6,86 μ erschweren den Schluß auf die Konst. des *Pyrons* aus dem Absorptionsspektrum. Daher wurde die Verb. selbst untersucht, u. zwar in Form fl. Schichten auf einem NaCl-Krystall, in Chlf.-Lsg. u. in HCl-haltigem Chlf. Die Absorptionskurve der fl. Pyronhaut hat Maxima bei 2,95, 3,2, 5,9, 6,22, 7, 7,6, 8,3 u. 9,8 μ , die der Pyronlsgg. bei 3, 5,9 u. 6,22 μ . Das Pyronspektrum hat große Ähnlichkeit mit dem Spektrum von Pyridin. Die Banden des Dimethylpyrons in Lsg. bei 3 μ werden dem OH-, bei 3,43 dem Methyl- u. bei 6,15 der CO-Gruppe zugeschrieben, im Spektrum des Pyrons in Lsg. treten die OH-Banden bei 2,95 u. 5,9 auf, die Banden bei 3,2 u. 9,8 werden dem Benzolkern zugeschrieben, die bei 6,22 der CO-Gruppe. Es wird darauf auf die Ggw. eines Benzolkerns u. einer OH-Gruppe im Pyronmol. geschlossen. Dem werden die Formeln für die beiden tautomeren Formen I u. II in $CHCl_3$ -Lsg. von HANTZSCH (Ber. Dtsch. chem. Ges. 58. 58; C. 1925. I. 1837) gerecht. Für das un-



gel. Pyron kommen die Formeln III oder IV in Betracht. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie A. 113. 208–20. 1926.) E. JOSEPHY.

Tetsuo Nozoe, *Über die Reduktion der Chinolindicarbonsäure-(2,4)*. Das Na-Salz der *Chinolindicarbonsäure-2,4* wird von 5%ig. Na-Amalgam in W. reduziert zur *Di-* oder *Tetrahydrochinolindicarbonsäure-(2,4)*, deren Na-Salz beim Einengen ausfällt. Letzteres entfärbt KMnO_4 u. Br u. gibt mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ Tiefrotfärbung. *Cu-Salz*, dunkelgrün, Zers. bei 183° . Freie Säure sehr veränderlich. — *Benzoylderiv.*, $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{N} + 2\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{N} + 2\text{H}_2\text{O}$, Blätter aus wss. Aceton, gibt beim Erwärmen $1\text{H}_2\text{O}$ ab, wasserfrei sehr hygroskop. Geht beim Erhitzen auf 170° , mit konz. HCl oder NH_2OH unter Abspaltung von Benzoesäure in die ursprüngliche Substanz zurück. — *Dekahydrochinolindicarbonsäure-(2,4)*. Durch Hydrierung der Chinolindicarbonsäure in Eg. (+ Pt). Beim Einengen erhält man das *Acetat* mit 1,5 Moll. Essigsäure, Prismen, Erweichen bei 120° , F. 137° (Schäumen), ll. in W., l. in A. (dann sofort Ausscheidung), unl. in Ä., Chlf. *Freie Säure*, Zers. bei $286-286,5^\circ$, gegen Phenolphthalein einbas. Gibt mit Schwermetallsalzen keinen, mit Phosphorwolframsäure weißen Nd. Salze: $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{NNa} + 4\text{H}_2\text{O}$; $(\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N})_2\text{Ba} + 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{NCu} + 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{NAg}_2$. — *Diäthylester*. Mit A. + HCl über das amorphe Hydrochlorid. Nadeln von niedrigem F. *Chloroplatinat*, orangefarbige Prismen, Zers. bei 225° . — *Dimethylbetain* (α oder γ), $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2(\text{CO}_2\text{H})$. Mit 10%ig. methylalkoh. KOH u. CH_3J (Wasserbad). *Chloroaurat*, aus W., Zers. bei $195-196^\circ$. — Mit wss. KOH erhält man ein anderes *Chloroaurat*, Zers. bei $178-179^\circ$. Scheint sich von dem *Betain* $\text{C}_9\text{H}_{14}(\text{CO}_2\text{H})_2\text{N}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2$ abzuleiten. (Proceed. Imp. Acad., Tokyo 2. 541—43.) LINDENBAUM.

Heinrich Biltz und **Hans Paetzold**, *Über Isodialursäure*. (Vgl. LIEBIGS Ann. 433. 69; C. 1924. I. 338.) Die Unterss. haben zum Ziele, zwischen den Formeln der Isodialursäure als *5,5,6-Trioxydihydrouracil* + 1 Mol Krystallwasser (I) oder als Isomeres der Dialursäure mit 2 Mol Krystallwasser (II) zu entscheiden. Es gelang eine Alkylierung an der einen OH-Gruppe (Stellung 5 in I) vorzunehmen, die Körper von der Isodialursäure (II) analogen Reaktionsfähigkeiten lieferte. Vff. stellten die Dialkyläther dar, denen sie die Konst. III oder IV zuschreiben. Die Diäthylverb. ließ sich mittels Diazomethan an den beiden N-Atomen methylieren u. mit Harnstoff in *1,3-Dimethylharnsäure* überführen. Bei weiteren Verss. gingen Vff. von Methyläther der N,N-Dimethylisobarbitursäure aus u. erhielten mit CH_3OH u. Halogen *1,3-Dimethyl-5,5-dimethoxy-6-chlordihydrouracil* (V). Diese Verb. ließ sich mit Na-Methylat zu *1,3-Dimethyl-5,5,6-trimethoxydihydrouracil* (VI) umsetzen, worin die 3 Methoxygruppen nach ZEISEL nachweisbar sind. Durch Einw. von Ag_2O u. W. auf V ergibt sich *1,3-Dimethyl-5-methoxyuracil*. Bei Überschuß von Hydroxylaminsalz auf Isodialursäure entsteht das *Isodialursäureoximanhydrid* (VII). Durch Umsetzung von Iso-



dialursäure mit Acetylchlorid bildet sich *5-Acetoxy-6-chloruracil* (VIII). Mit CH_3OH u. Cl ergibt VIII *5-Oxy-5,6-dimethoxy-6-chlordihydrouracil*, das sich durch sd. W. in

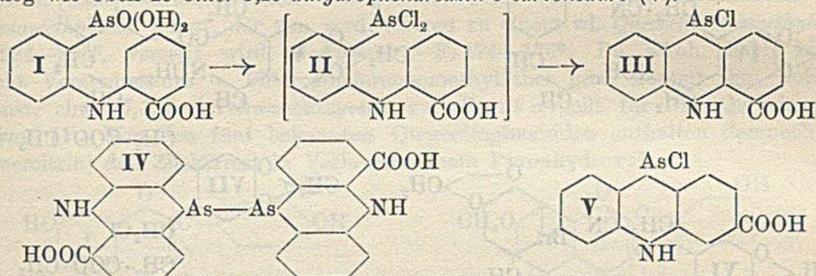
Alloxan überführen läßt. Auf Grund der schon erwähnten Rk. der Isodialursäure-abkömmlinge mit Harnstoff zu Deriv. der Harnsäure u. der Unmöglichkeit, die analoge Rk. auf die Isobarbitursäure anzuwenden, kommen Vff. zum Schlusse, daß die Isodialursäure in der Form I reagiert.

Versuche: *5,6-Dioxy-5-methoxy-5,6-dihydrouracil*, $C_8H_8O_5N_2 + H_2O$, Nadelchen aus CH_3OH , Zers. von 180° ab, aus Isodialursäure, $CH_3OH + HCl$. — *5,6-Dioxy-5-äthoxy-5,6-dihydrouracil*, $C_8H_{10}O_5N_2 + H_2O$, Prismen aus A., Zers.-Punkt bei 210° . Beim Umkrystallisieren aus h. W. Zers. zu Isodialursäure (Zers.-Punkt 133°). Läßt sich über H_2SO_4 im Vakuum entwässern (Zers. bei 160°). Mit Hydroxylaminhydrochlorid bildet sich das Oxim der Isodialursäure, Prismen, Zers. von 120° ab. — *Dimethyläther der Isodialursäure*, $C_8H_{10}O_5N_2$ (III oder IV), aus Isobarbitursäure, CH_3OH u. Cl_2 oder Br_2 . Krystalle aus Methylalkohol, Zers.-Punkt 215° , ll. in CH_3OH , A., Eg. Kondensation mit Harnstoff ergibt Harnsäure. Red. mit HJ ergibt Isobarbitursäure. Einw. von Diazomethan liefert *1,3-Dimethylisodialursäuredimethyläther*, $C_8H_{14}O_5N_2$. — *Diäthyläther der Isodialursäure*, $C_8H_{14}O_5N_2$, aus A. Prismen, Zers. bei 210° , ll. in CH_3OH , A., Eg. Einw. von Diazomethan führt zu *1,3-Dimethylisodialursäurediäthyläther*, $C_{10}H_{18}O_5N_2$, Prismen aus W., F. 115° , ll. in h. W., CH_3OH u. A. Kondensation mit Harnstoff liefert *1,3-Dimethylharnsäure*. — *1,3-Dimethyl-5,5-dimethoxy-6-chlordihydrouracil*, $C_8H_{13}O_4N_2Cl$ (V), aus *1,3-Dimethyl-5-methoxyuracil*, CH_3OH u. Cl_2 . Aus Methylalkohol Prismen vom F. 86° , ll. in CH_3OH , A., Essigester, Bzl., Ä. Das *1,3-Dimethyl-5-methoxyuracil* wurde durch Methylierung von Isobarbitursäure mittels Dimethylsulfat erhalten. Kondensation mit Harnstoff liefert *1,3-Dimethylharnsäure*. — *1,3-Dimethyl-5,5-dimethoxy-6-bromdihydrouracil*, $C_8H_{13}O_4N_2Br$, Prismen aus Methylalkohol, F. 125° . Beim Schütteln mit Ag_2O entsteht *1,3-Dimethyl-5-methoxyuracil*. — *Salpetrigsäureester des 1,3-Dimethyl-5-methoxy-5,6-dioxydihydrouracils*, $C_7H_{11}O_6N_3$, aus *1,3-Dimethyl-5-methoxyuracil* in konz. HNO_3 . Prismen aus W., Zers. bei 145° . — *1,3-Dimethyl-5,5,6-trimethoxydihydrouracil*, $C_8H_{16}O_5N_2$ (VI), aus V in CH_3OH unter Zusatz Na-Methylat. Prismen aus CH_3OH , F. 132° . Red. mit HJ ergab *1,3-Dimethylisobarbitursäure*, $C_6H_8O_3N_2$. Umkrystallisieren aus A. u. CH_3OH , Prismen F. 198° .

Einwirkung von Ketonreagenzien auf Isodialursäure und Abkömmlinge von ihr. Bearbeitet von P. Nachtwey. *Isodialursäureoximanzhydrid*, $C_4H_5O_4N_3$ (VII), Nadelchen (Zers. bei ca. 295°). — *Phenylhydrazon der Isodialursäure*, $C_{10}H_{10}O_2N_4$, Reinigung mit CH_3OH (Zers.-Punkt ca. 260°). — *Phenylhydrazon der 1,3-Dimethylisodialursäure*, $C_{12}H_{14}O_3N_4$, Prismen (Zers. bei 148°). — *p-Nitrophenylhydrazon der Isodialursäure*, $C_{10}H_9O_5N_5$, kugelige Krystallaggregate, Reinigung aus CH_3OH (Zers. bei 278°). — *Semicarbazon der Isodialursäure*, $C_8H_9O_4N_5$, Kryställchen, Bräunung von 180° ab. — *5-Acetoxy-6-chloruracil*, $C_8H_8O_4N_2Cl$ (VIII), aus IV u. CH_3COCl im Rohr, oder aus Isodialursäure u. CH_3COCl im Rohr. Prismen aus W., A. u. CH_3OH (Zers. bei 260°). Kochen der alkal. Lsg. zers. zu Isobarbitursäure. — *5-Oxy-6-chloruracil*, $C_4H_3O_3N_2Cl$, aus VIII mit konz. H_2SO_4 . Krystalle aus W. zers. von 300° ab. Oxydierende Mittel führen in Alloxan über. Red. ergibt Isobarbitursäure. — *5-Oxy-5,6-dimethoxy-6-chlordihydrouracil*, $C_8H_9O_2N_2Cl$, aus VIII in CH_3OH u. Cl_2 . Krystalle aus CH_3OH oder A., Zers. von 160° an. Kochendes W. führt in Alloxan über. — *Diacetylisodialursäure*, $C_8H_{10}O_7N_2$, aus Isobarbitursäure + Eg., Essigsäureanhydrid u. Cl_2 . Krystalle aus Eg. vom Zers.-Punkt 118° . Mit Harnstoff Kondensation zu Harnsäure. — *Diacetylisobarbitursäure*, $C_8H_8O_5N_2$, Prismen aus CH_3OH oder A. (F. 161°). — *Monoacetylisobarbitursäure*, $C_6H_6O_4N_2$, aus der Diacetylverb. erhalten durch Umkrystallisieren aus W. (Zers.-Punkt 260°). Oxydation liefert Isodialursäure. Chlorierung in Ggw. von CH_3OH liefert IV. (LIEBIGS Ann. 452. 67—89. Breslau, Univ.) KATZ.

Harold Burton und Charles Stanley Gibson, *10-Chlor-5,10-dihydrophenarsazin und seine Derivate*. IV. *Carboxyderivate*. (III. vgl. Journ. chem. Soc. London 1926. 2241; C. 1926. II. 2820.) Anthranilsäure kondensiert sich bei Ggw. von K_2CO_3 u.

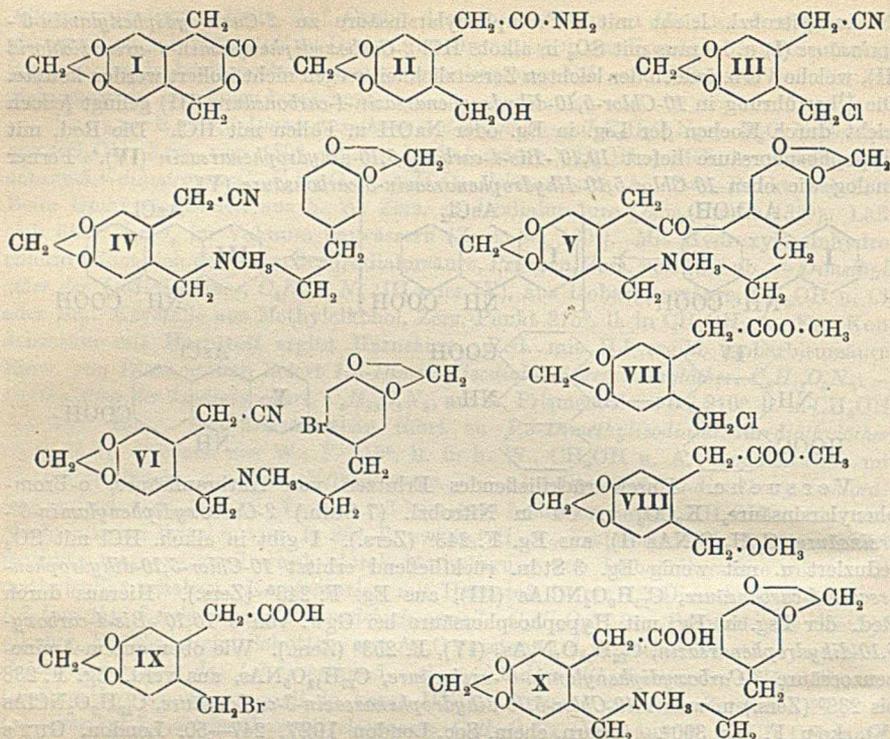
Cu in Nitrobzl. leicht mit o-Bromphenylarsinsäure zu 2-Carboxydiphenylamin-6'-arsinsäure (I) u. hieraus mit SO₂ in alkoh. HCl 2-Carboxydiphenylamin-6'-arsendichlorid (II), welche Verb. jedoch der leichten Zersetzlichkeit wegen nicht isoliert werden konnte. Die Überführung in 10-Chlor-5,10-dihydrophenarsazin-4-carbonsäure (III) gelingt jedoch leicht durch Kochen der Lsg. in Eg. oder NaOH u. Fälln. mit HCl. Die Red. mit Hypophosphorsäure liefert 10,10'-Bis-4-carboxy-5,10-dihydrophenarsazin (IV). Ferner analog wie oben 10-Chlor-5,10-dihydrophenarsazin-3-carbonsäure (V).



Versuche. Durch rückfließendes Erhitzen von Anthranilsäure, o-Bromphenylarsinsäure, K₂CO₃ u. Cu in Nitrobzl. (7 Stdn.) 2-Carboxydiphenylamin-6'-arsinsäure, C₁₃H₁₂O₆NAs (I), aus Eg. F. 243° (Zers.). I gibt in alkoh. HCl mit SO₂ reduziert u. mit wenig Eg. 3 Stdn. rückfließend erhitzt 10-Chlor-5,10-dihydrophenarsazin-4-carbonsäure, C₁₃H₉O₂NClAs (III), aus Eg. F. 243° (Zers.). Hieraus durch Red. der Lsg. in Eg. mit Hypophosphorsäure bei Ggw. von J 10,10'-Bis-4-carboxy-5,10-dihydrophenarsazin, C₂₆H₁₈O₄N₂As₂ (IV), F. 253° (Zers.). Wie oben aus m-Aminobenzoessäure 3-Carboxydiphenylamin-6'-arsinsäure, C₁₃H₁₂O₆NAs, aus verd. Eg. F. 238 bis 239° (Zers.) u. weiter 10-Chlor-5,10-dihydrophenarsazin-3-carbonsäure, C₁₃H₉O₂NClAs (V), kein F. bis 300°. (Journ. chem. Soc. London 1927. 247—50. London, GUY'S Hospital.) TAUBE.

Thomas Stevens Stevens, *Synthetische Versuche an Protopin und verwandten Alkaloiden*. I. Homopiperonylsäure kondensiert sich mit Formaldehyd zu dem Lacton I u. dieses liefert mit NH₃ 6-Oxymethylhomopiperonylamid (II) u. weiter mit PCl₃ 6-Chlor-methylhomopiperonylnitril (III). Aus III mit N-Methyl-β-piperonyläthylamin entsteht dann schließlich N-Methyl-N,β-piperonyläthyl-6-aminomethylhomopiperonylnitril (IV). Verss., von hier aus zu V zu kommen, schlugen fehl, es entstand das Amid. III reagiert mit N-Methyl-6-brom-β-piperonyläthylamin zu N-Methyl-N,6'-brom-β-piperonyläthyl-6-aminomethylhomopiperonylnitril (VI). Von hier aus durch eine innere Grignardrk. zu V zu gelangen erwies sich als erfolglos. Verss., das Lacton I mit PCl₃ u. Methylalkohol in den Ester VII überzuführen, schlugen fehl, es entstand der Methoxyester VIII. I gibt mit HBr 6-Brommethylhomopiperonylsäure (IX). Der mit Diazomethan zu erhaltende Methylester gibt mit N-Methyl-β-piperonyläthylamin u. nachfolgender Verseifung N-Methyl-N,β-piperonyläthyl-6-aminomethylhomopiperonylsäure (X). Auch von dieser Verb. gelang es nicht, zu dem gewünschten Protopin isomeren V zu kommen.

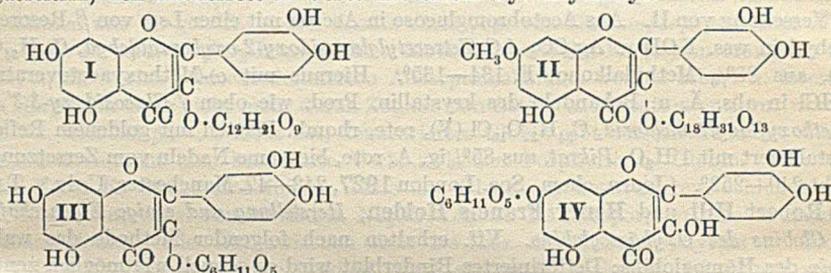
Versuche: Aus 3,4-Methylendioxymandelsäureester durch Kochen mit 5 bis 10% NaOH, Ansäuern, Behandeln der Säure mit HBr u. Red. mit Zn Homopiperonylsäure. Hieraus mit Formaldehyd u. HCl in Eg. das Lacton der 6-Oxymethylhomopiperonylsäure, C₁₀H₈O₄ (I), aus A., F. 137°. Mit Permanganat aus I 4,5-Methylen-dioxyhomophthalsäure, C₁₀H₈O₆, aus Eg., F. ca. 240° (Zers.). I gibt in A. mit NH₃ 1/2 Stde. erwärmt 6-Oxymethylhomopiperonylamid, C₁₀H₁₁O₄N (II), aus W. oder A., F. 164—167°. Hieraus mit PCl₃ in Chlf. durch 3-std. Erhitzen 6-Chlormethylhomopiperonylnitril, C₁₀H₈O₂NCl (III), aus PAe., F. 83—85°. Aus III mit Methyl-β-piperonyläthylamin (DECKER u. BECKER, LIEBIGS Ann. 395. 335; C. 1913. I. 1203) 12 Stdn. in Bzl. rückfließend erhitzt N-Methyl-N,β-piperonyläthyl-6-aminomethylhomopiperonyl-



nitril, $C_{20}H_{20}O_4N_2$ (IV), aus PAe., F. 74—76°, Nitrat, F. ca. 150° unter Aufschäumen. IV liefert in Ä. mit $ZnCl_2$ u. HCl bei -20° gesätt. *N*-Methyl-*N*, β -piperonyläthyl-6-aminomethylhomopiperonylamid, $C_{20}H_{22}O_5N_2$ aus Methylalkohol, F. 140°, Pikrat, aus Methylalkohol, F. 210° (Zers.). Aus β -Piperonyläthylamin u. Br in verd. Eg. oder aus 6-Brom- β -piperonylpropionamid mit NaOCl 6-Brom- β -piperonyläthylamin, Hydrochlorid, $C_9H_{10}O_2NBr \cdot HCl$, krystallisiert mit $1 \cdot H_2O$, F. 208—210°, Hydrojodid, F. 221°, Benzoylderiv., $C_{16}H_{14}O_3NBr$, aus Methylalkohol, F. 138—140°, Piperonylidenderiv., $C_{17}H_{14}O_4NBr$, aus A., F. 108—112°. Aus dem letzteren mit CH_3J 5 Stdn. bei 100° *N*-Methyl-6-brom- β -piperonyläthylamin, als Nebenprod. entsteht Trimethyl-6-brom- β -piperonyläthylammoniumjodid, F. 260°, Pikrat, aus A., F. 151—153°, mit 20% KOH 6-Brompiperonyläthylen. *N*-Methyl- β -piperonyläthylamin liefert mit Br in verd. HCl-Lsg. die obige Bromverb., Hydrochlorid, aus A., F. 162—164°, Hydrojodid, $C_{10}H_{12}O_2 \cdot NBr \cdot HJ$, F. 175°. Benzoylderiv., $C_{17}H_{16}O_3NBr$, aus verd. Methylalkohol, F. 98—100°. Analog wie oben bei IV angegeben entsteht *N*-Methyl-*N*,6'-brom- β -piperonyläthyl-6-aminomethylpiperonylnitril, $C_{20}H_{19}O_4N_2Br$ (VI), Hydrochlorid, F. 205°, Nitrat, Zers. bei 160° unter Aufschäumen. I gibt mit PCl_3 in Chlf. 5 Stdn. rückfließend erhitzt, das Gemisch in Methylalkohol gegossen u. 2 Stdn. erwärmt den Ester, $C_{12}H_{14}O_5$ (VIII), Kp.₂₁ 199° aus verd. Methylalkohol, F. 41—43°, freie Säure, aus Bzl.-PAe., F. 93—95°, Ag-Salz. Aus I mit HBr in Eg. 6-Brommethylhomopiperonylsäure, $C_{10}H_9O_4Br$ (IX), aus Bzl., F. 146—149°, mit Diazomethan der Methyl ester, $C_{11}H_{11}O_4Br$, aus Bzl.-PAe., F. 68—70°, Sintern bei 64°. Hieraus mit Methyl- β -piperonyläthylamin in Bzl. u. nachfolgender Verseifung mit methylalkoh. KOH *N*-Methyl-*N*, β -piperonyläthyl-6-aminomethylhomopiperonylsäure (X), F. 136—140°, Oxalat, $(C_{20}H_{21}O_6N)_2 \cdot C_2H_2O_4$, aus A.-Ä., F. 178° unter Aufschäumen, Sintern bei 173°. (Journ. chem. Soc. London 1927. 178—87. Oxford, Dyson Perrins Lab.)

TAUBE.

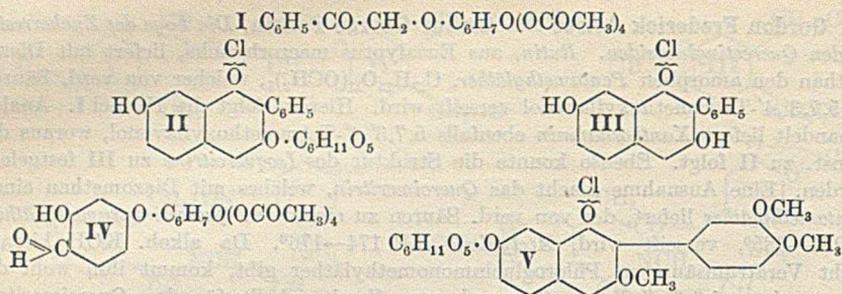
Gordon Frederick Attree und Arthur George Perkin, *Die Lage des Zuckerrestes in den Quercetinglucosiden*. Rutin, aus *Eucalyptus macrorhyncha*, liefert mit Diazomethan den amorphen *Pentamethyläther*, $C_{27}H_{25}O_{11}(OCH_3)_5$, welcher von verd. Säuren zu 5,7,3',4'-Tetramethoxyflavonol verseift wird. Hieraus folgt die Formel I. Analog behandelt liefert *Xanthorhamnin* ebenfalls 5,7,3',4'-Tetramethoxyflavonol, woraus die Konst. zu II folgt. Ebenso konnte die Struktur des *Isoquercitrins* zu III festgelegt werden. Eine Ausnahme macht das *Quercimeritrin*, welches mit Diazomethan einen *Pentamethyläther* liefert, der von verd. Säuren zu einem vl. *Quercetintetramethyläther*, F. 284—285°, verseift wird, *Acetylderiv.*, F. 174—176°. Da alkoh. KOH hieraus leicht Veratrumsäure u. Phloroglucinmonomethyläther gibt, kommt ihm wohl die Konst. einer 5,3,3',4'-Tetramethoxyverb. zu. Somit erhellt für das *Quercimeritrin* Formel IV. Von den fünf bekannten Quercetinglucosiden enthalten demnach vier (*Quercitrin*) den Zuckerrest in Verb. mit einem Pyronhydroxyl.



Versuche: Aus Rutin mit Diazomethan in Ä.-Methylalkohol *Rutinpentamethyläther*, $C_{32}H_{40}O_{16}$, braungelbes Harz, mit 0,5% H_2SO_4 verseift 5,7,3',4'-Tetramethoxyflavonol, aus Bzl., F. 194—196°, *Acetylderiv.*, F. 160—162°. Analog aus *Xanthorhamnin* über den Methyläther das Tetramethoxyflavonol. Mit einem Unterschuß an Diazomethan entsteht *Xanthorhamnintrimethyläther*, $C_{37}H_{48}O_{20}$, kristallisiert mit $3H_2O$, F. 175—178°, mit 1% H_2SO_4 verseift entsteht *Quercitrin-7,3',4'-trimethyläther*, aus A., F. 170—172°. *Isoquercitrin* gibt wie oben einen *Methyläther*, F. 150—152° u. weiter 5,7,3',4'-Tetramethoxyflavonol. Aus *Quercimeritrin* mit überschüssigem Diazomethan wie oben *Quercimeritrinpentamethyläther*, $C_{28}H_{30}O_{12}$, F. 203—205°, Sintern bei 197°. Die Verseifung mit 1% H_2SO_4 liefert 5,3,3',4'-Tetramethoxyflavonol, $C_{19}H_{18}O_7$, aus A., F. 284—285°, *Acetylderiv.*, $C_{21}H_{20}O_8$, aus A., F. 174—176°. (Journ. chem. Soc. London 1927. 234—40. Leeds, Univ.) TAUBE.

Alexander Robertson und Robert Robinson, *Versuche zur Synthese von Anthocyaninen*. II. *Die Synthese der 3- und 7-Glucosidoxyflavyliumsalze*. (I. vgl. Journ. chem. Soc. London 1926. 1713; C. 1926. II. 2180.) ω -O-Tetracetylglucosidoxyacetophenon (I), aus Acetobromglucose u. Benzoylcarbinol mit Ag_2CO_3 hergestellt, kondensiert sich mit β -Resorcylaldehyd in äth. Lsg. bei Ggw. von HCl zu einem amorphen Prod., welches mit methylalkoh. NH_3 3, β -Glucosidoxy-7-oxylflavyliumchlorid (II) liefert. Durch Verseifung entsteht hieraus Glucose u. III. Ebenso entsteht aus Acetobromglucose u. β -Resorcylaldehyd das Tetracetylglucosid IV, das wie oben mit ω -Methoxyacetoveratron 7-Glucosidoxy-3,3',4'-trimethoxyflavyliumchlorid (V) liefert. Die Verseifung führt zu Fisetinidinchloridtrimethyläther.

Versuche. Aus Acetobromglucose, Benzoylcarbinol u. Ag_2CO_3 durch 14-std. Erhitzen in abs. Ä. ω -O-Tetracetyl- β -glucosidoxyacetophenon, $C_{22}H_{26}O_{11}$ (I), aus 86%ig. Methylalkohol F. 104—105°. Hieraus mit β -Resorcylaldehyd in Ä., Sättigen mit HCl u. Aufbewahren über 96 Stdn. ein dunkelbraunes Harz, welches mit methylalkoh. NH_3 verseift u. mit HCl in umständlicher Weise behandelt 3, β -Glucosidoxy-7-oxylflavyliumchlorid, $C_{21}H_{21}O_8Cl$ (II) liefert, kristallisiert mit $\frac{1}{2}H_2O$, mkr. Prismen mit goldenem Reflex. Die Kondensation von β -Resorcylaldehyd u. ω -Acetoxy-



acetophenon in HCOOH mit HCl führt zu 3,7-Dioxyflavylumchlorid, $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{Cl}$ (III), kristallisiert mit 1 H_2O , rotbraune, rhomb. Prismen. Die Verb. entsteht auch bei der Verseifung von II. Aus Acetobromglucose in Aceton mit einer Lsg. von β -Resorcyraldehyd in wss. KOH u. Ag_2CO_3 4, O-Tetracetylglucosidoxy-2-oxylbenzaldehyd, $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_{12}$ (IV), aus 85% Methylalkohol F. 134—135°. Hieraus mit ω -Methoxyacetoveratron u. HCl in abs. Ä. u. Behandeln des kristallin. Prod. wie oben 7-Glucosidoxy-3,3',4'-trimethoxyflavylumchlorid, $\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{O}_{10}\text{Cl}$ (V), rote, rhomb. Platten mit goldenem Reflex, kristallisiert mit 1 H_2O , Pikrat, aus 85% ig. A. rote, biegsame Nadeln vom Zersetzungspunkt 240—252°. (Journ. chem. Soc. London 1927. 242—47. Manchester, Univ.) TAU.

Robert Hill und Henry Francis Holden, *Herstellung und einige Eigenschaften des Globins des Oxyhämoglobins*. Vff. erhalten nach folgender Methode das wahre Globin des Hämoglobins: Defibriniertes Rinderblut wird so schnell wie möglich zentrifugiert, die Blutkörperchen 4-mal mit 0,9% ig. NaCl-Lsg. gewaschen u. in dem gleichen Vol. W. gel. Zu 5 ccm der auf -2° abgekühlten Lsg. wird in 3—4 Min. soviel 2-n. HCl zugefügt, als zur Überführung in Säurehämatin notwendig ist (ca. 0,68 ccm), u. unter Rühren mit einem Glasstab mit einem Handspektroskop festgestellt, daß kein Oxyhämoglobin mehr vorhanden ist. 5 ccm des viscosen Säurehämatins durch Rühren in 15 ccm eiskaltem W. auflösen, in einen 70-ccm-Kolben eingießen u. mit 10 ccm W. nachspülen. 7 ccm Ä. u. 1 g gereinigte Kieselgur zugeben, 2-mal je 30 Sek. schütteln (dazwischen kühlen), 1 Min. stehen lassen, filtrieren. Sämtliche Lsgg. u. Gefäße müssen vorher auf -2° abgekühlt worden sein; die Temp. darf während der Operationen nicht über 0° steigen. Zum Filtrat $\frac{1}{2}$ -n. NH_3 bis zum Eintritt maximaler Fällung zusetzen, bei 0° filtrieren, den Ä. im Vakuum abdunsten, bei 0° dialysieren u. bei 0° im Vakuum trocknen. Das so erhaltene Globin enthält ca. 2% Methämoglobin u. bleibt bei Zimmertemp. wochenlang undenaturiert; bei $\text{pH} = 5-10$ in W. ll., durch Säuren, stärkere Alkalien oder organ. Lösungsm. leicht denaturiert. Durch Sättigung seiner Lsg. mit NaCl nicht, durch halbe bzw. 60% ig. Sättigung mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ teilweise bzw. vollständig gefällt. Geschieht die Fällung bei 0° , so kann das Globin aus dem Nd. undenaturiert wiedererhalten werden. Mit einer Lsg. von Hämin in Na_2CO_3 entsteht Methämoglobin, in 1% ig. Na_2CO_3 -Lsg. gibt es mit Hämatin u. Ferronatriumtartrat kein Hämochromogen. Im Sonnenlicht in Ggw. kleiner Mengen Hämatorporphyrin wird es schnell denaturiert; die belichtete Lsg. gibt mit Hämatin kein Methämoglobin. Die Lsgg. der Fe-Derivv. des Hämatorporphyrins u. Mesoporphyrins in verd. Na_2CO_3 -Lsg. geben mit Globin das entsprechende Methämoglobin, nach Red. mit Ferronatriumtartrat oder $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ das entsprechende Hämoglobin u. dieses beim Schütteln mit Luft das entsprechende Oxyhämoglobin. Die Lage der α -Bande des Oxyhämoglobins aus Hämin stimmt auf 5 Å mit derjenigen des Oxyhämoglobins, aus dem das Globin erhalten wurde, überein. Die Vereinigung von Globin u. Hämatin zu Methämoglobin erfolgt in einem weiten $[\text{H}^+]$ -Bereich. Bei $\text{pH} < 5$ beträgt sie unter 50%, auf der alkal. Seite ist sie bis $\text{pH} = 10$ unverändert. Unterss. über das Gleichgewicht zwischen Methämoglobin u. Säurehämatin ergeben,

daß die Dissoziation des Methämoglobins bei $p_H = 5$ beginnt, mit steigender $[H^+]$ zunimmt u. zwischen $p_H = 3$ u. 4 prakt. vollständig ist. Die Zers. des Oxyhämoglobins bei 0° erfordert bei $p_H = 1,9$ 3 Min., bei $p_H = 2,3$ 10 Min.

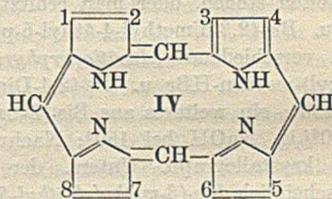
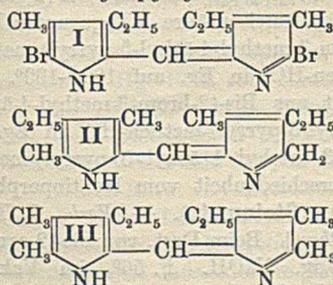
Vf. stellen *Protoporphyrin* in folgender Weise her: 1900 ccm defibriertes Schafblut werden mit einer Kultur *B. coli* geimpft, 3 Tage bei 20° stehen lassen, 880 ccm konz. HCl zugesetzt, unter Luftabschluß geschüttelt u. nach 2 Stdn. ausgepreßt. Der Rückstand wird mit 1,5 l 97%ig. A. extrahiert, die Fl. filtriert, unter Rühren in ein Gemisch von 700 ccm 20%ig. NaOH u. 30 ccm gesätt. Na-Tartratslg. eingegossen, über Nacht stehen lassen u. abdekantiert; das mikrokrystalline Na-Salz des Porphyrins mit 50%ig. A. waschen. Ausbeute 3,5 g; schwarze, etwas hygroskop. M.; in W. ll. zu einer opalisierenden Lsg., die durch Alkalien, verd. Säuren u. Salze sofort gefällt wird; mit 30%ig. H_2SO_4 entsteht eine purpurrote, in dünnen Schichten grüne, fluoreszierende Lsg.; in HCl wl.; aus der Lsg. in Säuren wird es durch Verdünnen mit W. gefällt. — Bei Zusatz einer Lsg. von *Hämatoporphyrin* oder *Mesoporphyrin* in verd. Na_2CO_3 -Lsg. zu einer Globinlsg. geht die Farbe von orange in rosa über, u. die vorher schlecht definierten Adsorptionsbanden werden scharf u. intensiv; das Porphyrin kann nicht mehr durch Zugabe von $CaCO_3$ u. Filtration entfernt werden. Die Rk. tritt bei $p_H < 5$ nicht ein; denaturiertes Globin gibt den Effekt nicht. Wahrscheinlich entsteht eine bestimmte Verb. zwischen Porphyrin u. Globin. Vers., in diese Verb. Fe direkt einzuführen, ohne das Globin zu denaturieren, schlugen fehl. Bei Zusatz einer Lsg. von Hämin in Na_2CO_3 -Lsg. zu Hämatoporphyringlobin entsteht Methämoglobin. Die Rk. zwischen dem Na-Salz des Protoporphyrins u. Globin verläuft sehr langsam; Gleichgewicht wird erst nach mehreren Wochen erreicht. Verb. tritt jedoch ein, wenn eine Lsg. von Protoporphyrin in 30%ig. H_2SO_4 unter Zusatz von denaturiertem Globin als Schutzkolloid mit Na_2CO_3 alkal. gemacht u. sofort in eine Globinlsg. eingegossen wird; das Na_2CO_3 läßt sich nicht durch NH_3 ersetzen. Werden verschiedene Mengen Protoporphyrin bzw. Hämin zu gleichen Mengen alkal. Globinlsg. zugesetzt u. die Differenzen zwischen den Intensitäten der Absorption bei 6220 u. 6400 Å gegen die Zahl der Pigmentmoll. pro Äquivalent Globin aufgetragen, so zeigen beide Kurven bei der gleichen Zahl von Pigmentmoll. eine Richtungsänderung, d. h. das Globin verbindet sich in beiden Fällen mit derselben Zahl Pigmentmoll. Mit den Metallderiv. von Protoporphyrin, Hämatoporphyrin u. Mesoporphyrin liefert Globin Verb., aber nicht mit *Uroporphyrin* oder seinen Cu- bzw. Fe-Deriv. Die Absorptionsspektren der in 1%ig. Na_2CO_3 -Lsg. suspendierten Mn-, Co-, Ni-, Cu-, Zn-, Sn-Deriv. des Mesoporphyrins werden in Ggw. u. bei Abwesenheit von Globin gemessen. Die Schnelligkeit der Bldg. der Verb. hängt anscheinend von der Löslichkeit des Pigments in der Na_2CO_3 -Lsg. ab; bei dem Sn-Deriv. erfolgt sie sofort, bei dem Cu-Deriv. ist sie noch nach 12 Stdn. unvollständig. Die α -Bande der Globinverb. der Zn-Deriv. des Hämatoporphyrins u. Mesoporphyrins hat 2 deutliche Maxima. Denaturiertes Globin nimmt in Lsg. ebenfalls einige Metallporphyrine auf, die Lage der Absorptionsbanden ist aber eine andere als bei den Metallporphyrin-Globinverb. Der Porphyrinrest spielt offenbar unabhängig vom Fe bei der Hämoglobinldg. eine Rolle; Protoporphyringlobin ist vielleicht Fe-freies Hämoglobin.

Denaturiertes Globin in alkal. Lsg. gibt mit Hämin in Na_2CO_3 -Lsg. Hämochromogen, in neutraler Lsg. Parahämatin. — Die Behauptung von BERTIN-SANS u. DE MOITTESSIER (Compt. rend. Acad. Sciences 114. 923 [1892]), Oxyhämoglobin synthetisiert zu haben, wird in Zweifel gezogen. (Biochemical Journ. 20. 1326—39. 1926. Cambridge, Biochem. Lab.)

KRÜGER

William Küster, *Über den Chemismus der Porphyrinbildung und die Konstitution des Hämins. Eine Entgegnung zu Bemerkungen von H. Fischer.* 12. Mitt. über Porphyrine. (11. vgl. Ztschr. physiol. Chem. 156. 1; C. 1926. II. 1862.) *Dibromhämato-porphyrindimethyläther* entsteht durch Lsg. von je 5 g Eg.-Hämin in 15 ccm Pyridin +

Porphyrinsynthesen. (VIII, vgl. S. 456.) Bei der Bldg. von Porphyrinen aus gebromten Dipyrromethenen scheint die Stellung eines Br im Kern wesentlich. Die Porphyrinbildung wird durch den Zusammentritt von 2 Methenen bewirkt, derart, daß CH_3 u. Br HBr abspalten; die Rk. kann sich entweder innerhalb je eines Methens abspielen unter sekundärer oxydativer Kondensation zum „indigoid“ formulierten Porphyrin, oder es reagieren 2 Moll. Methen unter Bldg. eines 16-Rings mit 2 Methin- u. 2 Methengruppen; gehen letztere unter Dehydrierung in Methingruppen über, so liegt die KÜSTERsche Porphyrinformel vor. Es lag daher nahe, zweifach gebromte Methene mit Dipyrromethenen mit 2 α -Methylgruppen umzusetzen. Wie erwartet, entstand aus (3,4-Dimethyl-5-brompyrrol-3,4-dimethyl-5-brompyrrolyl)-methen u. dem Methen des Trimethylpyrrols *Octamethylporphyrin*, mit dem Methen aus Kryptopyrrol *Hexamethyldiäthylporphin*, das sich mit Octamethylporphin als spektroskop. ident. erwies. Negative Reste (Carbäthoxy) in β hindern die Porphyrinbildung. — Bei der Umsetzung des Dibrommethens I (aus Kryptopyrrolmethandicarbon säure) einerseits mit dem Methen des Kryptopyrrols (II), andererseits mit dem Methen des Hämopyrrols (III) müssen verschiedene Porphine entstehen, u. zwar mit II ein 1,4,5,8-Tetramethyl-2,3,6,7-tetraäthylporphin, mit III ein 1,4,6,7-Tetramethyl-2,3,5,8-tetraäthylporphin (Bezifferung vgl. IV entsprechend KÜSTER, bei der indigoiden Formulierung sind mehr Isomere möglich), was durch kristallograph. Vergleich bestätigt wurde. — Das von FISCHER u. HALBIG (LIEBIGS Ann. 450. 151; C. 1927. I. 449) beschriebene Isomesoporphyrin muß 1,4,5,8-Tetramethyl-2,3-diäthyl-6,7-dipropionsäureporphin sein; es entsteht auch, wenn man das Dibrommethen aus Kryptopyrrol mit dem Methen aus Hämopyrrolcarbonsäure umsetzt. — Werden *Octamethylporphin* u. *Isoätioporphin* in konz. H_2SO_4 mit H_2O_2 bis zur Grünfärbung oxydiert, so läßt sich ein durch Eintritt von 1 Sauerstoffatom entstandenes Oxydationsprod. abscheiden. Eintritt von O in die β -Stellung ist unwahrscheinlich, so daß dieser Befund für die indigoide Formulierung spricht. Die Oxydationsprodd. zeigen im Rot intensive Absorption, wie bei Chlorophyllderivv.; ob nähere Beziehungen bestehen, bedarf weiterer Unters. — Bei Belichtung von *Isoätioporphyrin* mit künstlicher Höhensonne oder Sonnenlicht bei Ggw. von Sauerstoff tritt Oxydation zu *Methyläthylmaleinimid* ein. — Beim Erhitzen von *Kryptopyrrolmethandicarbon säure* mit 20%ig. NaOH auf 180° entsteht in geringer Menge *Isoätioporphyrin*, bei der Dest. mit 5%ig. NaOH bei 100° gehen geringe Mengen des gesuchten, durch CO_2 -Abspaltung entstandenen Methans mit 2 freien Methingruppen über. — Bei der Behandlung von *Tetramethyldipyrromethandicarbon säure* mit Eg. entstanden *Octamethylporphin* u.



2,3,4-Trimethyl-5-acetylpyrrol, beides deutet auf intermediäre Spaltung des Ausgangsmaterials. 2,3,4-Trimethyl-5-acetylpyrrol entsteht in guter Ausbeute beim Kochen von Trimethylpyrrol mit Eg., es spaltet bei der Red. mit Eg. + HJ den Acetylrest ab. — Es werden ferner die zwecks Darst. von Porphyrinen synthetisierten Methene aus Kryptopyrrolaldehyd u. 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol, sowie aus 2-Formyl-3,5-dimethyl-4-carbäthoxy-pyrrol u. 2,4-Dimethylpyrrol beschrieben. — Die Darst. des *Kryptopyrrolaldehyds* wurde verbessert; die Isolierung des Aldimins fällt weg. — Das

von H. FISCHER u. SCHUBERT, Ber. Dtsch. chem. Ges. 57. 610; C. 1924. I. 2128) beschriebene *Bis*-(2,4-dimethyl-3-äthylpyrryl)-methylamin hat nicht diese Zus., sondern ein C-Atom mehr. — Aus den Abbildungen im Original geht die außerordentliche spektroskop. Übereinstimmung der Porphyrine hervor.

Versuche (mit B. Walach). *Octamethylporphin*, $C_{28}H_{28}N_4$ oder $C_{28}H_{30}N_4$. Durch Erhitzen von je 1 Mol *Bis*-(3,4,5-Trimethylpyrryl)-methenchlorhydrat (A) u. *Bis*-(2-brom-3,4-dimethylpyrryl)-methenbromhydrat (B) mit Eg. auf 200°. Aus (A) oder (B) allein entsteht mit Eg. bei 200° kein Porphyrin. — *3,5-Dimethyl-4-carbäthoxy-pyrryl*-(2,4-dimethylpyrrolenyl)-methen, $C_{16}H_{21}O_2N_2$. Aus 3,5-Dimethyl-4-carbäthoxy-2-formylpyrrol u. Dimethylpyrrol, F. 120°. — *3,5-Dimethyl-4-äthylpyrryl*-(2,4-dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrolenyl)-methen, $C_{18}H_{24}O_2N_2$. Aus Kryptopyrrolaldehyd u. 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol. Nadeln (aus A), F. 132°, l. in A., Chlf. — *Hexamethyl-diäthylporphin*, $C_{30}H_{32}N_4$ oder $C_{30}H_{34}N_4$. Aus 3,4-Dimethyl-5-bromdipyrrol-methen-HBr u. Kryptopyrrolmethen-HBr in Eg. bei 200°. Derbe, verwachsene Kristalle aus Nitrobenzol, l. in Ä., Eg., Chlf., sll. in Nitrobenzol. Bis 360° kein F., schm. u. verdampft bei höherer Temp. — *2,3,4-Trimethyl-5-acetylpyrrol*, $C_9H_{13}ON$ entsteht neben Octamethylporphin aus *Bis*-(3,4-dimethyl-5-carbonsäurepyrryl)-methan beim Kochen mit Eg., unter gleichen Bedingungen auch aus Trimethylpyrrol. Krystalle aus verd. A., F. 135—136°. — *Phyllopyrrol* wird erhalten, wenn Hämopyrrolbasengemisch aus Blutfarbstoff 3—4 Stdn. mit Eg. gekocht, nach dem Abtreiben des Eg. alkal. gemacht u. mit Dampf dest. wird. — *2,3,4-Trimethylpyrrol* entsteht beim Erwärmen von 2,3,4-Trimethyl-5-acetylpyrrol mit HJ + Eg. mit etwas Jodphosphonium im Wasserbad. F. 39°, Pikrat, F. 147°. — *Verb. C₂₈H₂₈ON₄*. Man oxydiert Octamethylporphin in konz. H_2SO_4 bei 10° tropfenweise mit 3%ig. H_2O_2 . Rote Nadeln aus Chlf. durch Methanol; spektroskop. Befund vgl. im Original. — Bei weiterer Oxydation mit 10%ig. H_2O_2 bei 15—20° entsteht *Dimethylmaleinimid*, F. 118°.

(Mit P. Halbig.) *Bis*-(2-brom-3-methyl-4-äthyl-5-pyrryl)-methen, $C_{15}H_{18}N_2Br_2$. Aus *Bis*-(2-carbonsäure-3-methyl-4-äthyl-5-pyrryl)-methan in k. Eg. mit Brom als $C_{15}H_{18}N_2Br_2 \cdot HBr$, Stäbchen aus Eg. oder Ameisensäure, schm. nicht bis 270°, daraus in Chlf. mit wss. NH_3 die freie Base, F. 182° (aus A.). — *Bis*-(2,3-dimethyl-4-propionsäure-2-pyrryl)-methenchlorhydrat (H. FISCHER u. EISEMEYER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 47. 2025; C. 1914. II. 633). Aus 2,3-Dimethylpyrrol-4-propionsäuremethylester in Ameisensäure mit konz. HCl beim Kochen. HCl-Salz grünrot metallglänzende Prismen, F. 212° (Zers.). — *Isoätioporphyrin*, $C_{32}H_{36}N_4$ oder $C_{32}H_{38}N_4$. Man läßt *Bis*-(2-carbonsäure-3-methyl-4-äthyl-5-pyrryl)-methan in 90%ig. Ameisensäure 5 Tage unter Luftdurchleiten stehen, oder man erhitzt *Bis*-(2-brom-3-methyl-4-äthyl-5-pyrryl)-methen-HBr u. *Bis*-(2,3-dimethyl-4-äthyl-5-pyrryl)-methen-HCl in Eg. auf 180—190°. Ein davon verschiedenes „*Isoätioporphyrin*“ entsteht aus *Bis*-(2-brom-3-methyl-4-äthyl-5-pyrryl)-methen-HBr u. *Bis*-(2,4-Dimethyl-3-äthyl-5-pyrryl)-methen-HCl in Eg. bei 180—190°; ein weiteres aus *Bis*-(2-carbonsäure-3-methyl-4-äthyl-5-pyrryl)-methan mit 20%ig. NaOH bei 180°; Nachweis der Verschiedenheit vom Isoätioporphyrin durch kristallograph. Unters. der Kupfersalze (Steinmetz). — *Verb. C₁₅H₂₂N₂* [wahrscheinlich *Bis*-(3-methyl-4-äthyl-5-pyrryl)-methan]. Beim Dest. von *Bis*-(2-carbonsäure-3-methyl-4-äthyl-5-pyrryl)-methan mit 5%ig. NaOH. F. 56°, im Vakuum sublimierbar; EHRLICHsche Rk. positiv; gibt mit Eg. Porphyrin. — *Isomesoporphyrin-ester*, $C_{36}H_{42}O_4N_4$ oder $C_{36}H_{40}O_4N_4$. Aus *Bis*-(2-carbonsäure-3-methyl-4-äthyl-5-pyrryl)-methan u. *Bis*-(2-carbonsäure-3-methyl-4-propionsäurepyrryl)-methan in Ameisensäure bei 45° unter Luftdurchleiten (5 Tage) oder aus *Bis*-(2-brom-3-methyl-4-äthyl-5-pyrryl)-methen-HBr u. *Bis*-(2,3-dimethyl-4-propionsäure-5-pyrryl)-methen-HCl in Eg. bei 190°. Aufarbeitung u. Veresterung des Rk.-Prod. vgl. Original. F. 275° (aus Chlf. + Methanol); beide Prodd. sind kristallograph. ident. (Steinmetz). — *Verb. C₃₂H₃₈ON₄* oder $C_{32}H_{36}ON_4$. Aus Isoätioporphyrin in konz. H_2SO_4 mit H_2O_2 . Schillernd bläulich-

rote Krystalle aus A., sintert ab 230°, F. 236°; l. in Ä. (violett), konz. HCl (grün); Eg. (blau); die Lsgg. in Ä. u. Eg. fluorescieren. Spektrum von Porphyrin verschieden; vgl. Original.

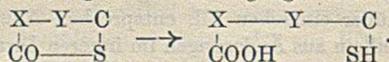
(Mit **Max Schubert** und **A. Ossenbrunner**.) *Kryptopyrrolaldehyd*. In 4 g Kryptopyrrol, 5 cem Chlf., 35 cem Ä. u. 4 cem HCN wird HCl eingeleitet (Eiskühlung); man dampft im Vakuum zur Trockne, l. in A., kocht mit verd. wss. NaOH, bis NH₃ u. A. entwichen sind, setzt h. W. zu bis zur Lsg. u. filtriert. Nadeln. — *Aldazin*, C₁₈H₂₆N₄. Aus dem Aldehyd mit Hydrazinhydrat im Wasserbad. Gelbe Nadeln aus A., F. 172°. — *Verb.* C₁₈H₂₅N₃ (vermeintliches Bis-(2,4-dimethyl-3-äthylpyrrol)-methylamin). Zus. C₁₈H₂₅N₃. Das Rohamin wird in h. absol. A. gel., filtriert; in Kältemischung gekühlt; Nd. mit wenig Ä. gewaschen. F. 148°. Gibt mit Hydrazinhydrat das Aldazin C₁₈H₂₆N₄. Beim Kochen mit 97⁰/₁₀ig. A. u. Versetzen der erkalteten Lsg. mit verd. wss. NaOH entsteht eine neue *Verb.* C₁₈H₂₅N₃, Krystalle aus 97⁰/₁₀ig. A. durch W., F. 198°. — (2,4-Dimethyl-3-äthyl-5-glyoxylsäureester)-pyrrol, C₁₂H₁₇O₃N. Aus Kryptopyrrol u. Cyanameisensäureester in absol. Ä. mit HCl; das Iminchlorhydrat (C₁₂H₁₅O₂N₂·HCl, Platten aus Chlf. + PAe., F. 180° [Zers.]) wird mit W. verkocht. Nadeln aus A., F. 80°. — *Kryptopyrrolglyoxylsäure*, C₁₀H₁₃O₃N. Aus dem Äthylester durch kurzes Kochen mit 20⁰/₁₀ig. NaOH. Gelbe Prismen aus A., bei 150° Dunkelfärbung, bei weiterem Erhitzen Zers. — *Verb.* C₁₈H₁₈O₂N₂. Aus Kryptopyrrolaldehyd u. Hippursäure mit CH₃CO₂Na u. Acetanhydrid. Braunrote Nadeln mit schwach bläulichem Schimmer aus A., F. 172°. — *Verb.* C₁₄H₁₈O₂N₂. Aus Kryptopyrrolaldehyd u. Cyanessigeste mit wenig A. u. etwas Piperidin. Gelbe Krystalle aus A., F. 122°. — *Verb.* C₁₇H₁₈ON₂. Aus Kryptopyrrolaldehyd u. Oxindol. Orangegelbe Nadeln aus A., F. 227°; von 196° ab Braunfärbung. — *α-Cyankryptopyrrol*, C₉H₁₂N₂. Durch Kochen von Kryptopyrrolaldehyd mit Acetanhydrid. Schwach violette Prismen aus A., F. 134°. — *Dikryptopyrrolmethen*, C₁₇H₂₄N₂. Aus Kryptopyrrol in Chlf. mit HCN u. HCl oder aus Kryptopyrrol mit Ameisensäure am Wasserbad; Isolierung in diesem Fall über das braunrote Nadeln aus A. bildende Perchlorat. Goldorange glänzende Blättchen aus A., F. 151°. — C₁₇H₂₄N₂·3H₃AsO₄. Blauschillernde kurze Prismen oder braune Nadeln aus A. durch W., Zers. ab 211°. — *Pikrat*, C₁₇H₂₄N₂·C₆H₃O₇N₃. Schokolade- bis rotbraune Nadeln aus A., Zers. ab 174°. — Ni(C₁₇H₂₃N₂)₂. Dunkelbronzeglänzende Nadelchen aus A., F. 200—203°; zll. in Aceton, PAe., Ä., Chlf., Absorption λ 508—532. — Co(C₁₇H₂₃N₂)₂. Grünglänzende Krystalle aus Aceton, F. 198°; ll. in Chlf., zl. in Ä., PAe., Absorption λ 515,4—504,7. — Cu(C₁₇H₂₃N₂)₂. Grünglänzende Krystalle aus A., F. 185—187°; wl. in A., F. 185—187°, Absorption λ 517,3—503,4. — Zn(C₁₇H₂₃N₂)₂. Orange Nadeln mit grüner Fluorescenz aus A., F. 197°, ll. in Aceton, Ä., Chlf., PAe., verd. Lsg. gelb mit grüner Fluorescenz; Absorption λ 515,5—504,3. — Fe^{II}-Salz (unrein), grün schillernde Prismen. — Hg^{II}-Salz, rote Nadelchen aus Chlf., fast unl. in PAe., wl. in Aceton, Chlf., F. ab 160° (Zers.). — *Dikryptopyrrolmethen* wird durch Na-Amalgam nicht reduziert; mit Zinkstaub u. Eg. entsteht Kryptopyrrol, Pikrat F. 135°. Oxydation mit konz. HNO₃ oder mit CrO₃ in Eg. gibt *Äthylmethylmaleinimid*, Nadeln aus PAe., F. 69°. — Durch Einw. von *Arsensäure* auf Kryptopyrrol entsteht *Dikryptopyrrolmethen*, C₁₇H₂₄N₂, F. 150°. (LIEBIGS Ann. 452. 268—302. München, Techn. Hochschule.) Og.

James L. Stoddard, *Aktivität in Eiweißlösungen*. I. *Inerte Gase*. Die Frage der Hydratbildung. Ausgedehnte Messungen der Löslichkeit von O₂, CO, H₂, N₂ in Mischungen von W. mit A., H₂SO₄, von Benzol u. anderen organ. Lösungsm.; ferner von N₂ in Hämoglobinlsgg. u. in Plasmaeiweißlsgg. — Abweichungen in der Löslichkeit in organ. Stoffen gegenüber einfachen Fl. entsprechen Abweichungen im Volumen. Diese erklären sich nicht allein aus Änderungen im inneren Druck. In Lsgg. von A.-W. u. von H₂SO₄-W. wird Solvation angenommen. — Die Löslichkeit von N₂ in Plasma hängt vom Fettgehalt zum Teil ab. (Journ. biol. Chemistry 71. 629—92. Massachusetts Gen. Hosp. Boston.)

F. MÜLLER.

Harold Mastin und **Samuel Barnett Schryver**, *Über die Denaturierung von Eialbumin durch schwache Säuren in Gegenwart von Salzen.* (Vgl. MASTIN u. REES, S. 36.) Bei der Elektrodialyse einer globulinfreien Lsg. von *Eiereiweiß* in einem 3-Zellenapp. mit Kolloidiummembranen entsteht ein in verd. Alkalien, auch NH_3 l., in k. verd. Säuren unl. Nd.; nach einer gewissen Zeit hört die Fällung auf. Die Proteine der überstehenden Fl. werden bei mehr als 45% Sättigung mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ teilweise, bei 55% Sättigung vollständig gefällt; wird der Nd. in W. gel., dialysiert u. wieder elektrolysiert, so tritt wieder Fällung ein, bei Wiederholung des Verf. kann das ganze Albumin umgewandelt werden. Wenn das $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ durch Dialyse vollständig entfernt worden ist, entsteht kein Nd., doch ist das in Lsg. verbliebene Albumin verändert. *Ovomucoid*lsg. gibt bei 8-tägiger Elektrololyse keine Trübung u. nur eine Spur eines braunen Nd. auf der kathod. Membran; krystallisiertes Albumin u. *Conalbumin* verhalten sich gleich. Reine, elektrolytfreie Albuminlsg. zeigt nach 1—2-tägigem Durchgang eines Stroms von einigen Milliamp. keine sichtbare Wrkg.; werden jedoch nun die Lsg. u. das W. in den äußeren Abteilungen an $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ $1/10$ -n. gemacht u. die Stromstärke auf 50—100 Milliamp. erhöht, so tritt nach einigen Std. bei 15° schnell zunehmende Trübung ein, u. am nächsten Morgen kann ca. $1/6$ des Albumins als feines, unl. Pulver abzentrifugiert werden; bei Aufrechterhaltung der Salzkonz. wird das gesamte Albumin in veränderter Form gewonnen. Zusatz von Essigsäure zu der Albuminlsg. scheint die Fällung zu beschleunigen; während der langen Elektrodialyse in Ggw. von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ wird die Mittelabteilung sauer. Ein Nd. kann auch ohne elektr. Strom, durch Stehen einer Albuminlsg. in Ggw. von H_2SO_4 u. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ entstehen, doch ist die Veränderung nicht so weitgehend. Die unl. Prodd. sind in $1/25$ -n. HCl bei 37° unter Veränderung I.; die Lsgg. werden nur in der Nähe des isoelekt. Punktes gefällt. Die HAUSMANN-Zahlen sämtlicher unl. Prodd. sind dieselben wie die des krystallisierten Eialbumins u. Conalbumins. Das veränderte u. koagulierte Eialbumin werden durch Pankreassaft gleichschnell, nicht erhitztes Albumin etwas langsamer verdaut, das Endresultat ist dasselbe; das veränderte Albumin scheint durch Pepsin leichter verdaut zu werden als koaguliertes. Bei der Elektrodialyse in Ggw. von KCl tritt nur schwache Trübung ein, aus der Lsg. fällt auf Zusatz des halben Vol. 4-n. KCl-Lsg. prakt. alles Protein aus; der Nd. ist in Alkalien l., in verd. Säuren unl. u. gibt starke Rk. mit Nitroprussidnatrium. Bei Elektrodialyse in Ggw. von $1/10$ -n. NaCl entsteht ein flockiger Nd.

Die erhaltenen Prodd. lassen sich nach der Zahl der freien Carboxylgruppen in 3 Gruppen teilen. Gruppe I mit 24—27 freien COOH-Gruppen u. negativer Nitroprussidrk. umfaßt Conalbumin, krystallisiertes u. koaguliertes Albumin. Zu Gruppe II mit 37—38 freien COOH-Gruppen u. negativer Nitroprussidrk. gehören die Präparate, die elektrolysiert, aber nicht in unl. Form übergeführt wurden, z. B. die durch $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ aus der elektrodialysierten, vom Nd. abdekantierten Fl. gefällten Fraktionen. Die Glieder der Gruppe III mit a) 44—48 u. b) 58—62 COOH-Gruppen geben positive Nitroprussidrk.; IIIa) enthält die durch Elektrodialyse in Ggw. von KCl, die ohne Strom u. die durch Elektrololyse mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ u. $1/2$ -std. Kochen des in W. suspendierten Nd. erhaltenen Prodd., IIIb) die bei Elektrololyse mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ u. NaCl gewonnenen Fällungen. Die Werte für die Zahl der freien NH_2 -Gruppen schwanken unregelmäßig zwischen 16 u. 21. Die Zunahme der freien COOH- oder anderer saurer Gruppen beruht also nicht auf einer Aufspaltung von Peptidbindungen. Vff. nehmen an, daß die letzte Stufe der Veränderung auf der Freilegung von Thiolgruppen durch Öffnung



von Thioldepsidringen beruht. Da Gruppe IIIb 22 freie saure Gruppen mehr enthält als Gruppe II, werden demnach 11 Thiolgruppen frei, diese müssen z. T. von dem

nicht identifizierten S des Albumins stammen, da das vorhandene Cystin diese Zahl nicht liefern kann. Die Bldg. 10 saurer Gruppen beim Übergang von Gruppe I in Gruppe II hängt vielleicht mit der Öffnung analoger Depsidringe u. Freilegung von OH- statt Thiolgruppen zusammen.

Ähnliche, die Nitroprussidrk. gebende saure Substanzen werden auch bei Denaturierung von Eialbumin an der Grenzfläche zwischen wss. Albuminlsgg. u. *Chlf.* oder anderen mit W. nicht mischbaren organ. Fl. gebildet. (Biochemical Journ. 20. 1177—85. 1926. London, Imp. Coll. of Science and Techn.) KRÜGER.

Alb. J. J. Vandevelde, *Über halogenierte Proteine. VII. Chlorfibrin.* (VI. vgl. S. 610.) 20 g Fibrin (mit 13,1% N) wurden mit 100 ccm gesätt. Lsg. von Cl in CCl_4 bei Raumtemp. behandelt, bis das Gewicht des Rk.-Prod. konstant blieb. Nach 90 Tagen wurden 24,5 g *Chlorfibrin A* mit 10,5% N u. 18,1% Cl erhalten, braunes, stechend riechendes Pulver. Die Ausbeuten an Chlor- u. Bromfibrin (4. Mitt.) verhalten sich wie die Atomgewichte von Cl u. Br, so daß eine analoge chem. Natur beider Prodd. wahrscheinlich ist. — *Chlorfibrin Aa.* Aus A mit W. von 18° (1 u. 15 Tage). Es bleiben nur 2,4 u. 2,0% ungel., so daß die Zus. dieses Prod. nicht ermittelt werden konnte. Die stark sauren Lsgg. enthalten 92,3 u. 89,7% des Gesamt-Cl in ionisierter Form, so daß nur wenig organ. gebundenes Cl überbleibt. Die Lsg. gibt mit starker HCl einen im Überschuß l. Nd. u. wird auch durch Lauge gefällt. — *Chlorfibrin Ab.* Ebenso mit W. von 61°, wobei nur 1,2 u. 1,0% ungel. bleiben. Die Lsgg. enthalten 88,9 u. 88,7% des Gesamt-Cl als Cl'. Sonst wie vorst. — *Chlorfibrin Ac.* Aus A (2,5 g) u. 0,5-n. KOH bei Raumtemp. Am folgenden Tage ist alles gel., u. n. Essigsäure fällt 0,6 g eines Prod. mit 12,2% N u. 10,5% Cl. Die Lsg. enthält 83,2% des Gesamt-Cl als Cl' u. demnach noch 2,9% l. organ. gebundenes Cl. — *Chlorfibrin Ad.* Aus A (2,5 g) mit A. bei Raumtemp. Nach 1 Tag ist noch 1 g unl. Prod. mit 11,4% N u. 16,6% Cl vorhanden. Die saure Lsg. enthält 60,4% des Gesamt-Cl als Cl'. — *Chlorfibrin Ae.* Aus A (2,5 g) mit trockenem Ä. bei Raumtemp. Nach 1 Tag noch vorhanden 2,3 g unl. Prod. mit 10,3% N u. 18,4% Cl, also unverändertes A. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 46. 133—36. Gent, Univ.) LINDENBAUM.

P. Thomas und **E. Maffei**, *Die Natur der Kohlenwasserstoffgruppe der Thymonucleinsäure.* Auf Grund negativen Ausfalls der SELIWANOFFschen Rk. sowie des positiven Ausfalls der Farbenrkk. mit β -Naphthol, Orcin, Naphthoresorcin u. Tryptophan schließt Vf. auf eine Verwandtschaft des 6-Kohlenstoffzucker der *Thymonucleinsäure* mit *Glucuronsäure*. (XII. Intern. Physiologenkongreß in Stockholm 1926. 159; Ber. ges. Physiol. 38. 495. Ref. GOTTSCHALK.) JOËL.

Keizo Kodama, *Herstellung und physikalisch-chemische Eigenschaften von Sericin.* Extraktion der Kokons mit W. im Autoklaven bei 105° ist viel wirksamer als eine solche bei 100°, führt aber zu einer Veränderung in der Natur des Proteins (Abnahme der Fällbarkeit durch Acetatgemisch der $\text{pH} = 3,8$ u. Verschwinden der Glyoxylsäurerk. für Tryptophan). Verss. mit 1-std. Erhitzen auf 100—140° ergeben, daß mit steigender Temp. die durch das Acetatgemisch fällbare Proteinmenge abnimmt u. eine höhere A.-Konz. zur Fällung des Proteins im Filtrat erforderlich ist. Die Tryptophanrk. ist mit der durch das Acetatgemisch erhaltenen Fällung positiv, mit dem Alkoholnd. negativ. Die optimale pH für die Fällung ist 3,8. — Die beste Methode zur Gewinnung von *Sericin* ist die 2. Methode von BONDI (Ztschr. physiol. Chem. 34. 481; C. 1902. I. 763) in folgender Modifikation: 100 g Kokon werden 6 Stdn. in W. eingeweicht, mit W. gewaschen, 4-mal durch 90 Min. langes Kochen mit dem 20—30-fachen Vol. W. extrahiert u. die gesammelten Extrakte filtriert. Zu der klaren gelben Lsg. 1-n. Essigsäure langsam unter Rühren bis zu $\text{pH} = 3,9$ —3,8 zusetzen, nach einigen Stdn. abdekantieren u. mit W. waschen. Der dicke, gelbe Nd. wird wiederholt einige Min. mit 25%ig. A. gekocht, bis der A. farblos bleibt, durch A. + Ä. getrocknet (Ausbeute ca. 27 g), durch 3-maliges Auflösen in verd. NH_3 (60—70°) u. Füllen mit Essigsäure

(das 3. Mal mit HCl) gereinigt, mit W., A. u. trockenem Ä. gewaschen. Gelbliches Pulver, in W. wl., l. in Alkalien u. Säuren bestimmter Konz.; Asche 0,173%; N 16,04%. Zur Gewinnung des *Sericinpeptons* wird die vom Sericinnd. abdekantierte Fl. + Waschwasser unter vermindertem Druck zu einem dicken Sirup eingedampft, in 25%ig. A. eingegossen, filtriert, der Nd. in W. gel., wieder mit A. gefällt u. mit A. u. Ä. getrocknet; rein weiße, in W. ll. Substanz; N = 17,05%. *Sericinpepton* ist entweder ein Zersetzungsprod. des durch Essigsäure fällbaren Proteins oder ein von vornherein im Kokon enthaltenes Gemisch verschiedener Proteine.

Vf. bestimmt die Löslichkeit u. die Quellfähigkeit des Sericins in Acetatpuffern u. in HCl-NaOH-Gemischen verschiedener p_H , ferner die Viscosität, die gebundenen Mengen NaOH bzw. HCl, die elektr. Leitfähigkeit u. den osmot. Druck der Sericin-HCl- bzw. Sericin-NaOH-Lsgg. Die Viscosität hat bei $p_H = 3,9$ ein Minimum u. auf der alkal. Seite 1, auf der sauren Seite 2 Maxima. Das Minimum des Bindungsvermögens liegt nahe $p_H = 3,9$; jenseits $p_H = 1,43$ u. $p_{OH} = 2,35$ steigt die gebundene HCl- bzw. NaOH-Menge plötzlich stark, vielleicht infolge Spaltung des Proteinmol.; eine Sättigungsgrenze für das Bindungsvermögen scheint nicht zu existieren. Die Quellfähigkeit hat bei 3,9 ein Minimum u. bei $\frac{1}{32}$ -n. HCl ein Maximum, obwohl die Löslichkeit mit steigender HCl-Konz. dauernd steigt. Die Werte des osmot. Drucks u. der Leitfähigkeit sprechen ebenfalls dafür, daß der isoelekt. Punkt des Sericins in der Nähe von 3,9 liegt. Die Viscosität 1%ig. Lsgg. von Sericin in $\frac{1}{200}$ -n. HCl bzw. NaOH ändern sich zeitlich viel stärker als die elektr. Leitfähigkeit u. die Fällbarkeit am isoelekt. Punkt; die HCl-Lsgg. gelatinieren fast. — Entsprechende Messungen an *Sericinpepton*-HCl- u. *Sericinpepton*-NaOH-Lsgg. ergeben ein Minimum des osmot. Drucks u. des Bindungsvermögens bei $p_H = 4,4$, ein Minimum der Löslichkeit in 25%ig. A. bei $p_H = 3,9$. Der wahre isoelekt. Punkt liegt wahrscheinlich bei $p_H = 4,4$, u. die bas. Dissoziation wird durch den A. herabgedrückt. Die Viscosität der *Sericinpepton*lsgg. ändert sich nicht mit der p_H . (Biochemical Journ. 20. 1208—22. 1926. London, Univ.)

KRÜGER.

E. Biochemie.

E. Newton Harvey, *Sauerstoff und tierisches Leuchten, mit methodischen Angaben zur Entfernung von Sauerstoff aus Zellen und Flüssigkeiten*. Folgende Methoden zur Entfernung alles freien O_2 wurden angewandt: 1. Beigabe von Muskeln, Hefe, Bakterien, *Methylenblau*, *Indigocarmin*. 2. Naszierender Wasserstoff. 3. Beigabe von $Na_2S_2O_4$ bei ausgiebiger Pufferung u. *Methylenblau*. 4. Zusatz von platinisiertem Asbest oder kolloidem Pt oder Pd u. folgende Durchgasung mit H. — Die Verss. ergaben, daß es auch tier. Leuchten unter streng anaeroben Bedingungen gibt. (Biol. bull. of the marine biol. laborat. 51. 89—97. 1926; Ber. ges. Physiol. 38. 513—14. Naples, Staz. zöol. Ref. KOEHLER.)

JOËL.

J. B. S. Haldane, *Kohlenoxydvergiftung in Abwesenheit von Hämoglobin*. An Hefen u. einem Mikrooccus zeigte O. WARBURG (S. 117), wie Zugabe von CO die Aufnahmefähigkeit dieser Organismen für O_2 vermindert, daß also CO mit O_2 um einen Katalysator streitet, der bei der Atmung eine Rolle spielt, wie es auch beim Hämoglobin in Wirbeltieren der Fall ist. Vf. macht dieselbe Beobachtung an der Wachsmotte *Galleria mellonella* u. der Kressenpflanze *Lepidium sativum*. Da die Substanz, auf die CO vergiftend wirkt, sich also auch in höheren Tieren u. Pflanzen findet, handelt es sich wahrscheinlich um einen fast universalen Zellbestandteil. (Nature 119. 352. Cambridge, Univ.)

BEHRLE.

Marian Irwin, *Gewisse Einwirkungen von Salzen auf das Eindringen von Brillantkresylblau in Nitella*. Das Eindringen des Farbstoffes wird durch Vorbehandlung mit Na^+ , K^+ , Li^+ -Salz erhöht, diese Wrkg. wird durch Ca^{++} , Mg^{++} u. La^{+++} aufgehoben.

Boratpuffer verhält sich anders als Phosphat. (Journ. gen. Physiol. 10. 425—36. Rockefeller Institute for Medical Research.) MEIER.

P. Reiss, *Einige Angaben über das p_H des Protoplasmas und des Kernes*. p_H-Werte von Eiern u. Geweben von wirbellosen u. Wirbeltieren (nach der Indicatorenmethode von VLÈS) liegen zwischen 5,6 u. 6. p_H des Kernes liegt höher. Der Wert ist jedoch besonders durch *Narcotica* beeinflussbar. (Arch. de physique biol. 4. 35—42. 1924; Ber. ges. Physiol. 38. 505. Strasbourg, Inst. de physique biol. univ. Ref. PÉTERFI.) JOËL

L. Emberger, *Sind die Mitochondrien Katalysatoren?* Zusammenfassende Darst. der für die Katalysatorenatur der Mitochondrien sprechenden Unterss. (Bull. d'histol. 2. 369—74. 1925; Ber. ges. Physiol. 38. 506. Ref. PÉTERFI.) JOËL.

E₃. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

Lemoigne, *Studien zur Bakterienautolyse; Ursprung der autolytisch entstandenen β-Oxybuttersäure*. II. Mitt. (I. vgl. Am. Inst. Pasteur 39. 144; C. 1925. I. 2082.) Nach früheren Angaben des Vf.s enthalten Autolysate des Bac. megatherium, auf 100 g Trockensubstanz bezogen, 11—12 g β-Oxybuttersäure. Vf. untersuchte nun an nicht autolysierten Keimen, von welchen Ausgangsprod. die Säure herkommen könnte. Es war das Vorhandensein von N-freien Reservestoffen wahrscheinlich. Aus h. alkoh. Extrakten der Bakteriensubstanz wurden nach Filtration 3 Fraktionen gewonnen: 1. Filtrate der alkoh. Auszüge, 2. Ausfällungen, entstanden beim Erkalten der h. alkoh. Lsgg., u. 3. die in sd. A. unl. Bakterienmasse. In den ersten beiden Fraktionen fanden sich nur geringe Mengen β-Oxybuttersäure u. eines Prod. vom F. 120°. Die Hauptmasse der gesuchten Reservestoffe fand sich im alkoholunl. Rückstand, u. zwar freie β-Oxybuttersäure u. verätherte β-Oxybuttersäure, ein weiteres Prod. mit dem F. 120° u. ein Prod. mit dem F. 157°. Die beiden letztgenannten Substanzen lassen sich mit Alkali in der Hitze verseifen u. geben β-Oxybuttersäure u. α-Crotonensäure. Die Substanz vom F. 157° hat eine Bruttoformel von (C₄H₆O₂)_n u. steht dem Hyalinol aus Tuberkelbazillen nahe. Vf. sieht in ihr die Ausgangssubstanz der β-Oxybuttersäure, die durch Deshydratation u. Polymerisation aus ihr aufgebaut ist und als ein Polylactid aufgefaßt werden kann. Dieser Körper bildet bei der Autolyse 1. das bei 120° schm. Prod. von gleicher Bruttoformel, aber niedrigerem Mol.-Gew. (n = 6) u. 2. β-Oxybuttersäure durch Hydrolyse u. Depolymerisation. (Ann. Inst. Pasteur 41. 148—65.) SCHNITZER.

Arthur Haim, *Der Einfluß von Alkaloiden auf Bakterien*. I. Mitt. Vf. stellte fest, daß eine Reihe von Alkaloiden, Morphin, Atropin, Scopolamin, Heroin, Aconitin, Strychnin, Cocain u. a. in Form ihrer l. Salze dem Nähragar zugesetzt, das Wachstum fast aller geprüften Bakterien (pathogene Kokken, Keime der Coli-, Typhus-, Ruhrgruppe, sowie Saprophyten, wie Proteus, Subtilis, Sarcine u. a.) hemmen oder die Keime sogar abtöten. Es handelt sich nicht um sehr regelmäßige Vorgänge, auch die quantitativen Beziehungen sind durch diese orientierenden Verss. noch nicht ganz geklärt, der Erfolg ist bei gewissen Änderungen der Versuchsmethodik verschieden. Überraschend groß ist die Wrkg. von Atropin u. Heroin auf die pathogenen Bakterien, die überhaupt im allgemeinen als die empfindlicheren erscheinen. Neben der Beeinflussung des Gesamtorganismus der Bakterien kommen auch partielle Schädigungen vor, z. B. des Farbstoffbildungsvermögens, des Schwärmens auf der Agaroberfläche, Veränderungen der Gestalt u. der Koloniebildg. (Ztrbl. Bakter., Parasitenk. I. Abt. 102. 96—111. Hamburg, Immunitätsinst., Univ.) SCHNITZER.

Plinio Bardelli und **Aldo Ademollo**, *Über die Resistenz der Kulturen von „Cryptococcus farciminosus“*. Verhalten gegen physikalische und chemische Agentien. — *Cryptococcus farciminosus* zeigt eine bemerkenswerte Resistenz gegen Austrocknung sowohl unter gewöhnlichen, als atmosphär. Verhältnissen, als auch im Vakuum mit H₂SO₄ oder

CaCl₂, gegen Hitze, Phenol (5%), Jodwasser (5%), H₂O₂ (50%), Borsäure (4%), Formalddehyd-Seifenlsgg. (3—5%). (Annali Igiene 37. 81—85. Bologna, Univ.) OTT.

B. Suyenaga, *Untersuchung über die Säurefestigkeit von Tuberkelbazillen*. Unterss. über den Einfluß von NaOH, *Gentianaviolett* u. *Methylenblau* auf die Säurefestigkeit u. Wachstum von Tuberkelbazillen. (Americ. review of tubercul. 13. 550—69. 1926; Ber. ges. Physiol. 38. 605. Chicago, Otho S. A. Sprague mem. inst. a. pathol. laborat., univ. Ref. v. GUTFELD.) JOËL.

Meyer Solis-Cohen, *Die Wirkung von Chininpräparaten auf Pneumokokken*. I. *Einfluß von Chinin auf Vermehrung und Autolyse von Pneumokokken, unter besonderer Berücksichtigung der Wirkung der Wasserstoffionenkonzentration*. Die baktericide Kraft der *Chininsalze* auf Pneumokokken steigt mit zunehmender Alkalität. Bei saurer Rk. kein Wachstum. Bei bestimmten Chinin- u. *Optochinkonz.* zeigte sich Begünstigung des Wachstums; ähnlicher Einfluß durch Chininzusatz auf die Autolyse. (Americ. journ. of pathol. 2. 444—45. 1926; Ber. ges. Physiol. 38. 605. Ref. SELIGMANN.) JOËL.

Meyer Solis-Cohen, *Die Wirkung von Chininpräparaten auf Pneumokokken*. II. *Gegensätzliches Verhalten von Pneumokokken gegenüber Chinin und Optochin in bezug auf Arzneifestigkeit*. (I. vgl. vorst. Ref.) Pneumokokken werden gegen *Optochinin* schnell resistent, nicht gegenüber *Chininsalzen*. (Americ. journ. of pathol. 2. 445—46. 1926; Ber. ges. Physiol. 38. 605. Ref. SELIGMANN.) JOËL.

J. Freund, *Spezifische alkohollösliche Substanzen von Diphtheriebazillen und Streptothrix*. Durch zweimalige Extraktion mit wasserfreiem Aceton u. A. erhielt Vf. aus den im Titel genannten Keimen eine l. Substanz, die beim Diphtheriebacillus in CH₃OH, Aceton u. schwachem Alkali l. war, in reinem Zustande 5,6—5,7% N enthielt, nach Hydrolyse abiuret war, aber mit Ninhydrin noch reagierte. Da pept. u. trypt. Verdauung die antigene Fähigkeit nicht veränderte, scheint es sich nicht um einen Eiweißkörper zu handeln. Die l. Substanz gab mit Diphtherieimmenserum spezif. Komplementbindung, der Zusatz alkoh. Lecithinlsg. steigerte den Komplementbindungstiter. Ähnlich verhielt sich die spezif. l. Substanz eines Streptothrixstammes. Aus Xerosebazillen, Trichophyton-, Actinomyces- u. Hefestämmen wurden keine l. Stoffe extrahiert. Die l. Substanz des Diphtheriebacillus ist mit seinem Toxin nicht ident. (Journ. Immunology 13. 161—69. Asheville, North Carolina, Ruck res. lab. f. tuberc.) SCHNITZER.

E₅. Tierphysiologie.

L. Haberlandt, *Über das Hormon der Herzbewegung*. (Vgl. S. 473.) Zusammenfassende Darst. der Unterss. über das aus der Sinusgegend darstellbare Hormon, das die Herztätigkeit beschleunigt. (Naturwiss. 15. 122—24. Innsbruck, Physiolog. Inst.) MEIER.

Paolo Badino, *Der Einfluß des Uterushormons auf das Ovarium, durch Transplantation festgestellt*. Bei Hündinnen unter verschiedenen Bedingungen transplantierte Ovarien verfielen in wenigen Monaten der Involution. (Folia gynaecol. 22. 233—82. 1926. Ber. ges. Physiol. 38. 597. Palermo, Clin. ostetr.-ginecol., univ. Ref. KRIPS.) JOËL.

R. M. Oslund, *Beweise für die Lokalisation der Hodenhormonproduktion*. Die Beweise für die Zwischenzellentheorie sind nicht stichhaltig. Nach Vf's Ansicht wird das Hodenhormon in den Keimzellen gebildet. (XII. Intern. Physiologenkongreß in Stockholm 1926. 121—22; Ber. ges. Physiol. 38. 600. Ref. VOSS.) JOËL.

Hiichi Sakurai, *Experimentelle Untersuchungen über den Einfluß von Insulin, Adrenalin, Tetrahydro- β -naphthylamin, Vitamin B und Kochsalz auf die Gallensekretion*. Bei Cholelithiasishunden steigerten 0,44—1,23 E. *Insulin* pro kg Körpergewicht die Gallenausscheidung bei Verminderung der Viscosität, des spezif. Gewichts, des relativen Trockensubstanzgehalts u. der *Bilirubinmenge*. Antagonist.

wirkte *Adrenalin*. *Tetrahydro- β -naphthylamin* bewirkte Senkung der Sekretion u. absoluten NaCl-Menge bei Zunahme des Bilirubins. Nach *Vitamin B*: Erhöhung der Gallensekretion, Abnahme der Bilirubinkonz. Nach großen NaCl-Gaben keine eindeutigen Ergebnisse. (Proc. of the imp. acad. 2. 185—87. 1926; Ber. ges. Physiol. 38. 542. Tokyo, Med. Klin., kais. Univ. Ref. HENTSCHEL.) JOËL.

Anna J. Eisenman, *Die Wirkung von Kalium auf die Elektrolyten von Blut und Plasma*. Der Zusatz von Kaliumoxalat zu Blut verändert die Verteilung der Elektrolyten zwischen Blutkörperchen u. Plasma. Wenn man genaue CO₂-Werte haben will oder das Zellvol. genau bestimmen muß, darf nicht über 0,2% Kaliumoxalat vorhanden sein. Statt dessen sollte man defibriertes Blut benutzen, da die Defibrinierung die Elektrolytverteilung u. das Zellvol. weniger verändert. Auch die langsamere Sedimentierung im defibrierten Blut ist von Vorteil. — Auch NaF ist zu verwerfen, da es die Elektrolytverteilung beeinflusst. (Journ. biol. Chemistry 71. 587—605. Dept. of int. med. Yale Univ. u. New Haven Hosp.) F. MÜLLER.

Anna J. Eisenman, *Methode, um Blut ohne Luftzutritt zu defibrinieren*. (Vgl. vorst. Ref.) Unter Öl kann man Blut durch Rühren nicht gut defibrinieren. Besser ist es in mit Hg gefüllten Glaskugeln, die aber außer dem Blut nur 1—2 ccm Hg nach Bluteinfüllung enthalten sollen, zu bewerkstelligen. — Wenn viel Hg vorhanden, besteht die Gefahr partieller Hämolyse. (Journ. biol. Chemistry 71. 607—09. New Haven Hosp., Yale Univ.) F. MÜLLER.

Ichiro Katayama und John A. Killian, *Änderungen im Gehalt von Tier- und Menschenblut an Zucker, anorganischen Phosphor und Milchsäure nach Gaben von Insulin und Traubenzucker*. (Vgl. ICHIRO KATAYAMA, S. 1495.) Bei Kaninchen- u. Menschenblut nimmt nach *Insulin* mit Fallen des Zuckers der Gehalt an Milchsäure zu, auch wenn durch Narkose Krämpfe nach großen Insulingaben verhindert waren. Im n. menschlichen Blut ist der Milchsäureanstieg größer als bei Diabetikern. — Auch nach 1,75 g *Traubenzucker* pro kg Körpergewicht nimmt die Milchsäure zu, aber weniger. — Wie bei der Glykolyse in vitro, so entsteht bei der Insulinhypoglykämie Milchsäure u. zwar proportional dem Zuckerabfall. — Die Abnahme des anorgan. P im Blut nach Zufuhr von Traubenzucker u. von Insulin geht dem Anstieg der Milchsäure voraus. (Journ. biol. Chemistry 71. 707—22. New York Hosp.) F. MÜLLER.

Artur Abraham, *Über die milchsäurebildende Fähigkeit des menschlichen Blutes gegenüber Monosacchariden*. (Vgl. S. 623.) Defibriertes Menschenblut bildet auf Zusatz von Glucose u. Mannose, etwas weniger von Fructose, mehr Milchsäure als ohne diese Stoffe. Zusatz von Galaktose erhöht die Milchsäurebdg. kaum. (Ztschr. klin. Med. 104. 609—18. 1926. Berlin, Krankenhaus der jüd. Gemeinde.) MEIER.

B. Stuber und K. Lang, *Über Glykolyse und Blutgerinnung*. Die *Glykolyse* von durch Oxalat, Citrat, Fluorid usw. ungerinnbar gemachtem Blut ist verglichen mit Normalblut wesentlich gehemmt. Die Gerinnung des nativen Plasmas ist mit Aufnahme von O₂ u. Bldg. von CO₂ verbunden. Zusatz gerinnungshemmender Mittel hebt die oxydative Phase auf. Ca-Zusatz macht diese Oxydationshemmung rückgängig. (Verhandl. d. dtsh. Ges. f. inn. Med. 1926. 369—70; Ber. ges. Physiol. 38. 551. Ref. GOTTSCHALK.) JOËL.

H. de Waele, *Untersuchungen über Blutgerinnung*. *Fibrinogen* ist bei p_H = 6,9 isoelekt., k. u. w. l. u. gerinnt nicht durch Wärme. Seine Säureverb. sind l. Die Verb. des F. mit Metallionen sind verschieden l. u. durch Hitze gerinnbar, die Verb. mit Alkalimetallionen sind im allgemeinen ll. Blut-F. ist eine Verb. mit Ca u. Na; es existieren 2 Löslichkeitsminima bei p_H = 4 u. p_H = 7—9. Entfettetes F. gerinnt nicht. Im gelförmigen Zustand unterliegt es der Fibrinolyse, die mit z. T. irreversibler Hydrolyse einhergeht. Verminderung von Ca durch Dialyse wirkt verzögernd auf die Gerinnbarkeit. (XII. Intern. Physiologenkongreß in Stockholm 1926. 165 bis 166; Ber. ges. Physiol. 38. 551. Ref. JACOBY.) JOËL.

Oskar Weltmann, Otto Bsteh und Karl Neumayer, *Über den Einfluß von aktivem und inaktivem Serum auf die bakterielle Nitritbildung.* Gewisse Bakterien, denen die Fähigkeit zukommt, aus NaNO_3 , NaNO_2 zu bilden, verlieren diese Eigenschaft in 5-fach mit physiolog. NaCl -Lsg. verd. Serum. Inaktives Serum hemmt die Nitritbildg. nicht. Am deutlichsten kam die Hemmungswrkg. gegen Typhus, Proteus, ferner auch gegen Coli, Paratyphus A u. B zum Ausdruck. Eine Methode zur quantitativen Schätzung des Nitritumvermögens wird angegeben. (Ztschr. Hyg., Infekt.-Krankh. 107. 126—29. Wien, III. Med. Univ.-Klin.) JOËL.

Albert Berthelot, G. Ramon und Amoureux, *Biochemische Untersuchungen über Toxine und ihre Derivate. I. Bedingungen der Gewinnung von Tetanustoxin und seine spontane Umwandlung in Anatoxin.* Voraussetzung für ein optimales Nährmedium, dessen Grundlage n. peptonisierte Fleischbouillon bildet, ist saure Rk. Eine besonders gute Ausbildung hochwertiger Toxins erhält man durch Zusatz von 8,3 g PO_4KH_2 , 2 g Natriumpyrophosphat u. 5,5 g Traubenzucker, die aus sterilen konz. Lsgg. zu 1000 ccm der vorher sterilisierten Bouillon zugesetzt werden. Ein solcher Nährboden hält nach Beimpfung u. bei Bebrütung durch 3 Monate konstant eine saure Rk. von $\text{pH} = 6,5-5,5$. Der Zusatz dieser 3 Substanzen wirkt besser als die einzelnen Komponenten. Eine weitere Verbesserung bildet der Zusatz von Tapioka (75 g:1000), wobei der Traubenzucker wegbleibt. Behandelt man derartige Kulturen 2—3 Wochen lang täglich mit Sauerstoff, der aber frühestens 48 Stdn. nach Beimpfung angewandt werden darf, so besaßen die Filtrate nur eine schwache Giftigkeit bei hohem antigenen Vermögen; es war also Anatoxinbildung erfolgt. Wasserstoffgas u. CO_2 schädigten gleichfalls das antigene Vermögen nicht. (Ann. Inst. Pasteur 41. 83—130. Paris.) SCHNI.

Wilhelm Schloss, *Bestehen Beziehungen zwischen Isoagglutination und Beschleunigung der Blutkörperchensenkungsgeschwindigkeit?* Vf. setzte den Blutkörperchen der 4 verschiedenen serolog. Gruppen im Verhältnis 1:10 homologes Serum (z. T. Eigenserum) bzw. Serum aus anderen Blutgruppen zu u. fand, daß das artgleiche Serum der eigenen Gruppe die (nach WESTERGREEN) bestimmte Senkungsgeschwindigkeit der roten Blutkörperchen beschleunigte, während der Zusatz der spezif. Sera von anderen Gruppen in der Mehrzahl der Fälle verlangsamt auf die Sedimentation der Blutkörperchen einwirkte. Eine Ausnahme bildet Serum der Gruppe IV, das auch die Erythrocyten der 3 andern Gruppen häufiger beschleunigte als verlangsamte. Wichtig ist, daß der Serumzusatz 1:10 nicht im Sinne einer größeren Agglutination wirksam war. (Biochem. Ztschr. 181. 345—49. Wien, Inst. allg. Patholog. u. Rothschildspital.) SCHNITZER.

C. E. Pico, *Der Einfluß von Manganchlorür auf die Immunitätsphänomene.* Manganchlorür erhöht den antitox. Wert des Diphtherieserums, ändert aber nicht den Wert des Tetanusantitoxins, der Präcipitine, Hämolytine u. Antitoxine gegen Schlangengift. Sensibilisierte Meerschweinchen werden im Anaphylaxiervers. z. T. durch vorherige Mn-Injektion gegen die Wrkg. der Reinjektion geschützt. (Rev. del inst. bacteriol. 4. 63—67. 1925 [span.]; Ber. ges. Physiol. 38. 606. Ref. E. K. WOLFF.) JOËL.

Michael Heidelberger, *Chemie der Immunkörper.* Zusammenfassende Übersicht über die bisherigen Kenntnisse des chem. Aufbaus immunisierender Substanzen u. der Antikörper. Vf. bespricht die Chemie der Antikörper, besonders mit Beziehung auf die von HUNTOON einerseits, OTTENBERG & STENBUCK u. FELTON andererseits gefundenen I. Antikörper gegen Pneumokokken. Während HUNTOON Antikörper beschrieb, die keinen Eiweißcharakter mehr besaßen, erscheinen FELTONs in Kochsalzlsg. I. Antikörper als spezif. modifizierte Proteine. Im Abschnitt Lipide wird in der Hauptsache das heterogenet. Antigen von FORSSMAN besprochen. Den wichtigsten Teil der Arbeit bildet die Darst. der vom Vf. gemeinsam mit AVERY vorgenommenen Reindarst. des typenspezif. Pneumokokkenantigens, das ein Kohlehydrat ist. Jeder der 3 Pneumokokkentypen I—III besitzt ein chem. definierbares spezif. Antigen,

u. zwar Typ I ein N-haltiges Polyglucosamin, Typ II u. III sind N-freie Polysaccharide, die sich polarimetr. unterscheiden u. auch bei Hydrolyse verschiedene reduzierende Zucker liefern. Das biol. Verh. wird ausführlich erörtert. (Physiol. Rev. 7. 107—28. New York, Hosp. ROCKEFELLER Inst.) SCHNITZER.

B. Sybrandy, *Synthalin, das neue innerliche Mittel gegen Diabetes mellitus*. Wie *Insulin* wirkt auch *Synthalin* blutzuckersenkend u. acidosemindernd. Die Wrkg. vollzieht sich langsamer als beim *Insulin*. Zuweilen treten als Nebenwrkkg. Appetitlosigkeit, Durchfall u. Eiweißausscheidung im Harn auf. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 71. I. 1418—30.) JOËL.

A. B. Illievitz, *Das Vorkommen einer unbekanntenen Substanz im Harn bei Diabetes insipidus*. Beim mehrwöchentlichen Stehen des mit Thymol konservierten Harns eines an Diabetes insipidus Kranken war eine purpurrote, in Ä., CHCl_3 , zum Teil in 75%ig. A. l. Substanz gebildet worden. Das Spektrum war nicht charakterist. Indican u. Tryptophan waren nicht vorhanden. In Alkalien ist das Prod. farblos l. (Journ. biol. Chemistry 71. 693—94. Montreal, MC GILL Univ.) F. MÜLLER.

B. Glassmann, *Über den gesamten Kohlenhydratgehalt des normalen Harns. Unter experimenteller Mitwirkung von A. Zwilling*. Mit der colorimetr. Methode zur Best. des Gesamtzuckers (Ztschr. physiol. Chem. 150. 23; C. 1926. I. 1465) ergab sich als Mittel aus 12 Bestst. in den Harnproben nüchterner n. Personen ein Gehalt von 0,66% Glukose. Die Werte schwanken zwischen 0,48—0,94%. Dieser Befund wird dahin gedeutet, daß sich der freie Blutzucker beim Durchgang durch die Harnkanälchen, der Forderung der LUDWIGSchen Lehre gemäß, beinahe auf das 10-fache konz., indem er dabei zu Polysacchariden kondensiert wird. Der Gesamtzuckerwert des n. Harns unterliegt der Nahrungsaufnahme parallelen Schwankungen. Das Alter hat keinen Einfluß. Die hydrolyt. Gesamtzuckerwerte des n. Harns u. Blutes sind einander fast gleich. — Zur Zuckerbest. versetzt man 0,1 ccm filtrierten Harns in einem Reagensglas mit 2 ccm 1%ig. Resorcinlg. u. 4 ccm 25%ig. HCl. In gleichem Verhältnis mischt man mit den letzteren Reagenzien 0,1 ccm einer 1%ig. Glucosestandardlg. Nach 1-std. Erhitzen im sd. Wasserbad erfolgt der colorimetr. Vergleich. (Ztschr. physiol. Chem. 162. 149—54.) GUGGENHEIM.

Ivar Thorling, *Über proteolytische Enzyme im Harn nebst einem Beitrag zur Frage über ihren Ursprung*. Unters. der Harnenzyme nach HEDIN. Enzymgehalt des Säuglingsharns entspricht dem des Erwachsenenharns. Gewisse Unterschiede bzgl. des *Harnpepsins* zwischen Brust- u. Flaschenkindern. Besprechung der Enzymkonz. bei verschiedenen Krankheiten. Auch das Harnsediment enthält proteolyt. Enzyme. (Upsala läkareförenings förhandl. 31. 39—141. 1926; Ber. ges. Physiol. 38. 572. Ref. JACOBY.) JOËL.

P. Thomas und E. Maftei, *Die Anwesenheit von Acetaldehyd im Liquor cerebrospinalis*. Im n. Liquor wurden mittels Rk. von TOLLENS kleinste Mengen *Acetaldehyd* nachgewiesen. Erhöhte Werte bei schwerem Diabetes, Paralyse, Dementia praecox. (XII. Intern. Physiologenkongreß in Stockholm 1926. 158—59; Ber. ges. Physiol. 38. 556. Ref. GOTTSCHALK.) JOËL.

Wilhelm Rasche, *Über die Jodausscheidung in der Milch*. Best. des J nach BLUM u. GRÜTZNER nach peroraler Zufuhr von JK. Bei Kuh u. Ziege wurde nach 3—4-maliger Verabreichung von 0,5—1,0 g JK in Abständen von 48 Stdn. etwa 11% J in der Milch wiedergefunden. Noch 5 Tage nach Fütterung J-Spuren nachweisbar. Beginn der Ausscheidung schon 1 Stde. nach Fütterung. Keine Abhängigkeit der J-Ausscheidung von Milchmenge u. Fettgehalt. Kein Anstieg des J-Gehalts mit der Dauer des Vers. (Ztschr. f. Kinderheilk. 42. 124—32. 1926; Ber. ges. Physiol. 38. 499. Düsseldorf, Akad. Kinderklin. Ref. BEHREND.) JOËL.

Hugo Meyer, *Beitrag zur Biochemie des Caseins*. Die Säureflockbarkeit der Frauenmilch (mittels $\frac{1}{20}$ -n. HCl bei bestimmter Temp.) ist individuell verschieden,

für das Individuum aber konstant. Wurde aus der Milch das Casein in möglichst reiner Form hergestellt, so zeigten auch die Caseine eine individuelle Flockbarkeit, die mit der zugehörigen Milch übereinstimmte. Die bei gleicher Temp. verglichene verschiedene Flockbarkeit der Milch ist der Ausdruck dafür, daß der Hitzeflockungspunkt der Caseine ein verschiedener ist. Die Unterschiede in der Ausflockung traten nur dann scharf hervor, wenn die Ausflockung nach Zusatz von Salzen vorgenommen wurde. Nach den Unters. erscheint es zweifelhaft, ob das Casein der Frauenmilch als einheitlicher Körper anzusehen ist. (Biochem. Ztschr. 178. 82—104. 1926. Freiburg i. Br. u. Kiel, Univ.-Kinderklinik.) JOËL.

F. Trendtel, *Über individuelle Verschiedenheiten des isoelektrischen Punktes beim Frauenmilchcasein*. Die Verss. bestätigen die von HUGO MEYER (vgl. vorst. Ref.) gefundene Personenspezifität in der Ausflockbarkeit der *Frauenmilchcaseine*; der isoelekt. Punkt gereinigter sowie nicht weitgehend gereinigter Caseine schwankt bei verschiedenen Frauen zwischen $p_H = 4,10-4,66$, ist aber bei derselben Frau immer (untersucht bis innerhalb $\frac{3}{4}$ Jahren) konstant. Die absolute Verschiebung des isoelekt. Punktes in 5%ig. NaCl-Lsg. ist ebenfalls konstant, u. zwar ist der Punkt um etwa $p_H = 1-1,2$ nach der alkal. Seite verschoben. (Biochem. Ztschr. 180. 371—76. Kiel, Univ.-Kinderklinik.) LOHMANN.

Fred Vlès, Paul Reiss und Edmond Vellinger, *Potentiometrische Untersuchungen über das p_H im Inneren des Seeigeleies*. Bei potentiometr. Überprüfung der durch Indicatoren erhaltenen p_H -Werte der zerriebenen Masse gefrorener Seeigeleier im Moment des Auftauens ergab sich befriedigende Übereinstimmung. Das Entweichen von CO_2 muß verhindert werden, da sonst die p_H -Werte zu hoch liegen. p_H des Eibreyes für $0^\circ = 5,3$. (Arch. de physique biol. 4. 21—34. 1924; Ber. ges. Physiol. 38. 504—05. Strasbourg, Inst. de physique biol., univ. Ref. PÉTERFI.) JOËL.

Olaf Bergeim, *Calciumabsorption*. Man kann die Zumischung eines nicht absorbierbaren Stoffes zu einem absorbierbaren benutzen, um aus dem Verhältnis beider Stoffe im Stuhl Rückschlüsse auf die Absorption des letzteren zu ziehen. Nach diesem Verf. wurde festgestellt, daß nach Milchzucker, niederen Fettsäuren u. antirachit. Stoffen eine bessere Ca-Ausscheidung eintritt. Bei P-armen, rachitogener Kost ergab sich n. Ca-Absorption, dagegen starke P-Ausscheidung im Dünndarm. Bei Milchdiät werden Ca u. P im Dünndarm gleich gut resorbiert, aber bei schlechter Ausnutzung im intermediären Stoffwechsel in den Dickdarm wieder ausgeschieden. (Proc. of the soc. f. exp. biol. a. med. 23. 777—78. 1926; Ber. ges. Physiol. 38. 534 bis 535. Chicago, Laborat. of physiol. chem., univ. of Illinois coll. of med. Ref. GYÖRGY.) JOËL.

Peter Bergell und Alfred von Tilly, *Neue Ernährungswerte*. Theoret. Ausführungen, die an die neuere *Vitaminforschung* anknüpfend zu der Forderung kommen, daß die Landwirtschaft eine bewußte Vitaminmast anstreben müsse. Über die notwendigen Mengenverhältnisse der Vitamine A, B u. C kann vorerst nichts gesagt werden. Es muß versucht werden, die besonders vitaminreichen Südrüchte für die Viehzucht nutzbar zu machen. (Ztschr. med. Chem. 5. 13—14.) JOËL.

L. Randoïn und H. Simonnet, *Die biologische Wertigkeit der Milch in ihrer Beziehung zur Fütterungsart und zur Belichtung*. Übersichtsref. über die neueren Ergebnisse der Vitaminlehre. (Bull. de la soc. scient. d'hyg. aliment. 14. 217—43. 1926; Ber. ges. Physiol. 38. 525. Ref. GYÖRGY.) JOËL.

C. Brahm und I. Mende, *Ein Stoffwechselfersuch an Säuglingen bei Ernährung mit bestrahltem und unbestrahltem Öl*. Ultraviolett bestrahltes Olivenöl bewirkte wesentliche Verbesserung in der Ca-, Mg-, P- u. N-Retention bei 2 rachit. Säuglingen; gleichzeitig klin. Besserung. Unbestrahltes Öl war ohne Wrkg. (Arch. f. Kinderheilk. 79. 138—47. 1926; Ber. ges. Physiol. 38. 529. Berlin, Tierphysiol. Inst., landwirtsch. Hochsch., u. Kinderabt., Waisenhaus Rummelsburg. Ref. GYÖRGY.) JOËL.

Amy L. Daniels, *Der Vitamin-A-Gehalt der Faeces bei einem Brustkind und bei einem künstlich ernährten Säugling*. Mit äth. Stuhlextrakt eines Flaschenkindes konnten *vitamin-A-arm* ernährte Ratten am Leben erhalten werden. Mit dem Stuhlextrakt eines Brustkindes gelang dies nicht. Offenbar sind die Resorptionsbedingungen des auch in der Flaschenmilch ausreichend vorhandenen Vitamins A ungünstigere. (Proc. of the soc. f. exp. biol. a. med. **23**. 824—26. 1926; Ber. ges. Physiol. **38**. 526. Jowa city, Dep. of nutrit., Jowa child welfare research stat., state univ. of Iowa. Ref. GYÖRGY.) JOËL.

Benjamin Kramer, Sidney D. Kramer, Davis H. Shelling und M. J. Shear, *Konzentrierter Lebertran. Sein Wert bei subcutaner Injektion als antirachitisches Mittel*. Nicht verseifbarer, Cholesterin-freier *Lebertran* wirkt ebenso stark gegen Rachitis wie das Originalprod. — Die Injektion subcutan in Ä. gel. heilt Rattenrachitis. Mit Palmitin als Lösungsm. ist dasselbe Prod. dagegen ohne Wrkg. (Journ. biol. Chemistry **71**. 699—706. Brooklyn, HARRY CAPLIN Ped. Res. Lab.) F. MÜLLER.

I. I. Nitzescu und G. Popoviciu, *Beitrag zur Isolierung des antirachitischen Faktors aus mit ultraviolettem Licht bestrahltem Cholesterin*. Ratten erhielten Rachitiskost nach SHERMAN-PAPPENHEIMER 84 u. dazu mittels Quarzlampe aus 40 cm Entfernung bestrahltes *Cholesterin*; eine andere Gruppe Einzelfractionen, die aus diesem durch Krystallisation oder Digitoninfällung erhalten war. Bestrahltes *Cholesterin* wird mit häufigerem Umkrystallisieren unwirksamer. In den alkoh. Laugen bleibt eine Substanz mit einer antirachit. Wirksamkeit zurück, die die des bestrahlten *Cholesterins* ums 10-fache übertrifft. Man kann demnach den antirachit. Faktor anreichern. (XII. Intern. Physiologenkongreß in Stockholm 1926. 118; Ber. ges. Physiol. **38**. 528. Ref. SCHMITZ.) JOËL.

C. Funk, *Die Chemie des Vitamins B. Naphtholgelb S + Silberpikrat* fällt den größten Teil von *Vitamin B*; die Hauptmenge der übrigen N-haltigen Stoffe bleibt in Lsg. Wahrscheinlich ist *Vitamin B* in 2 Fractionen teilbar, eine appetitfördernde u. eine Taubenberiberi heilende. (XII. Intern. Physiologenkongreß in Stockholm 1926. 58; Ber. ges. Physiol. **38**. 526. Ref. WASTL.) JOËL.

H. v. Euler, *Zur Kenntnis der Vitamine und Wachstumsfaktoren*. Vorläufige Mitteilung über Verss. an Ratten, bei welchen Wachstumswrkgg. sich nicht auf die Faktoren *h D* u. *l D* zurückführen ließen. (XII. Intern. Physiologenkongreß in Stockholm 1926. 49—50; Ber. ges. Physiol. **38**. 525. Ref. WASTL.) JOËL.

A. Palladin, *Avitaminose und Stoffwechsel*. Avitaminosen führen zu intermediären Stoffwechselstörungen, die von solchen durch Hunger scharf unterscheidbar sind. Die Fähigkeit zur Bldg. der gepaarten *Glucuronsäuren* bleibt erhalten. Vollständige Avitaminose der Kaninchen erzeugt eine andere Störung des *Kohlehydrat-* u. *Kreatinstoffwechsels* als der Hunger. Bei schilddrüsenlosen Tieren ist die Veränderung im Kreatinhaushalt weniger scharf ausgeprägt. Akute Polyneuritis ruft eine Zunahme in der Bldg. des Großhirnkreatins hervor. Chron. Polyneuritis wirkt auf den Gehirnehemismus wie Hunger. (XII. Intern. Physiologenkongreß in Stockholm 1926. 123—24; Ber. ges. Physiol. **38**. 525—26. Ref. WASTL.) JOËL.

L. S. Fridericia, *Über „Refektion“, eine vorübergehende Änderung des Darminhalts, wobei Ratten ohne Vitamin B in der Nahrung wachsen und gedeihen können*. An *B-vitaminfrei* ernährten Ratten wurde beobachtet, daß einige Tiere n. weiterwachsen, wobei gleichzeitig der Stuhl weiß u. voluminös wurde. Das bei diesem Verh. wirksame Agens wurde mit dem Stuhl an andere *B-vitaminfrei* ernährte Tiere verfüttert, wobei auch diese weiterwachsen u. ihr Stuhl die erwähnten Eigg. annahm. Zusatz von *Vitamin* (Hefe) machte den Stuhl wieder n. Das Agens geht nicht durch Berkefeldfilter, erträgt Temp. von 80°, nicht aber von 100°. Die weißen Faeces enthalten reichlich *Amylase*. Eine Erklärung des Phänomens gelang noch nicht.

(XII. Intern. Physiologenkongreß in Stockholm 1926. 55—56; Ber. ges. Physiol. 38. 526—27. Ref. WASTL.) JOËL.

A. Höjer, *Über eine Methode zur Bestimmung der antiskorbutischen Valenz von Nahrungsmitteln mittels der histologischen Untersuchung von Meerschweinchenzähnen.* Charakterist. Veränderungen im *Dentin*, *Prädentin*, *Odontoplasten* u. im kollagenen Bindegewebe der entkalkten Schneidezähne von Meerschweinchen nach Skorbutdiät lassen erkennen, ob die dieser Diät zugesetzten Substanzen antiskorbut. Wrkg. hatten. (XII. Intern. Physiologenkongreß in Stockholm 1926. 79; Ber. ges. Physiol. 38. 526. Ref. WASTL.) JOËL.

Lucy Wills, Phyllis Sanderson und Donald Paterson, *Die Beziehungen der Ca-Absorption zur Magenacidität. Eine Studie zur Rachitisfrage.* Zufuhr von HCl-Milch macht erhöhte Magenacidität, von NH₄Cl verminderte Magenacidität; beide bewirken stark verminderte Ca-Retention. In einigen Fällen von behandelter Rachitis vermehrte Ca-Retention. Kein strenger Parallelismus zwischen Ca-Absorption u. Magenacidität. (Arch. of dis. in childhood 1. 245—54. 1926; Ber. ges. Physiol. 38. 535. Westminster, Infants hosp. Ref. GYÖRGY.) JOËL.

F. Knoop, *Die Reversibilität des oxydativen Aminosäureabbaus und ihre physiologische Bedeutung.* α -Ketonsäuren u. NH₃ liefern durch molekularen H₂ u. Pd ohne Überdruck u. in der Kälte bis zu 70% der Theorie *Aminosäuren*. Bei der Suche nach physiolog. Red.-Mitteln fand sich, daß *Ferrosalze* u. *Cystein* die gleichen Synthesen ohne freien H u. Katalysatoren bewirken. (XII. Intern. Physiologenkongreß in Stockholm 1926. 90; Ber. ges. Phys. 38. 533. Ref. FELIX.) JOËL.

G. Lusk, H. J. Deuel jr. und N. H. Plummer, *Der Einfluß des Glycylglycins auf den respiratorischen Stoffwechsel des Hundes.* Beim Hund war nach Fütterung von 10 g Glykokoll die Wärmeblgd. nicht größer als nach 10 g Glycylglycin. Beide Stoffe erscheinen nicht im Harn. (XII. Intern. Physiologenkongreß in Stockholm 1926. 99; Ber. ges. Physiol. 38. 533. Ref. KAPFFHAMMER.) JOËL.

Rudolf Mancke, *Beiträge zur Kenntnis des Fettstoffwechsels.* VIII. *Über das Verhalten von Cetylacetat im Tierkörper.* (VII. vgl. THOMAS u. FLASCHENTRÄGER, Skand. Arch. Physiol. 43. 1; C. 1923. III. 266.) Bei einem Fall von Chylurie war nach Aufnahme per os von 50 g *Cetylalkohol* das Unverseifbare im Fett des Harnes quantitativ nicht vermehrt. Es konnte kein Cetylalkohol in ihm nachgewiesen werden. Die REICHERT-MEISSELSche Zahl (R.-M.Z.) des Milchfettes von Schaf u. Ziege, die 12 Tage lang täglich mit ihrem Futter reichlich *Cetylacetat* bekommen haben, zeigt gegenüber der R.-M.Z. des Milchfettes, wo dasselbe Futter ohne Ester gegeben wurde, keine Änderung, die auf einen Gehalt des Milchfettes an Ester schließen lassen konnte. Das Unverseifbare des Milchfettes enthielt keinen Cetylalkohol. Bei Fütterung einer Gans mit fettarmem Futter u. täglich 20—25 g Cetylacetat wurde in 6-wöchentlicher Versuchsperiode bis zu 62% des Esters im Darms ausgesenzt. In dem Depotfett konnte kein Cetylacetat nachgewiesen werden. Nach subcutaner u. intrapleuraler Einspritzung von Cetylacetat beim Kaninchen wurde der Ester zum Teil verseift, die Essigsäure verbrannt, während der Cetylalkohol langsamer verschwindet. In dem übrigen Tierkörper konnte kein Cetylacetat nachgewiesen werden. Nach intravenöser Einspritzung von 16,4—51 ccm einer 10—20%ig. Cetylacetatemulsion, deren Dispersionsgrad so fein war, daß auch die größten Teilchen noch BROWNSche Mol.-Bewegungen zeigten, konnte einige Zeit nach ihrem Verschwinden aus der Blutbahn u. auch sofort danach weder in dem Lager-, noch in dem Organfett unverändertes Cetylacetat oder einer seiner beiden Bestandteile nachgewiesen werden. Daraus ist zu schließen, daß der Ester innerhalb der Blutbahn oder bei seinem Austritt verseift worden ist. Der Cetylalkohol muß beim Durchtritt durch die Capillarwand weiter verarbeitet worden sein, er ist also wahrscheinlich zur analyt. nicht mehr faßbaren Palmitinsäure oxydiert worden. Die gleiche Oxy-

dationsleistung vollzieht sich voraussichtlich auch innerhalb des Darmepithels oder der Lymphdrüsen bei der Resorption. — Zur *Best. des Cetylacetats* in kleinen Fettmengen wurde das Fett in einen Claisenkolben von 200 ccm mit 10—30 ccm $\frac{1}{2}$ -n. alkoh. KOH 1 Stde. am Rückfluß verseift, der A. im Vakuum abdestilliert, der Rückstand in 80 ccm h. W. gel. u. mit 10—30 ccm H_3PO_4 versetzt. Die frei gewordene CH_3CO_2H wird nach SCHMALFUSS u. KEITEL (Ztschr. physiol. Chem. 138. 156; C. 1924. II. 2540) abdestilliert. Nach Konz. bis auf wenige ccm wird ohne Unterbrechung der Dest. 10 ccm W. durch einen Trichter zufließen gelassen u. so lange weiter destilliert, bis das Destillat von $\frac{1}{4}$ Stde. die mit einem Tropfen $\frac{1}{10}$ -n. Lange im Überschuß rot gefärbte Vorlage nicht entfärbt. Die von der Capillare angesaugte Luft wird durch Waschflaschen mit KOH geleitet. Positive H_3PO_4 -Rk. im Destillat weist auf fehlerhafte Dest. (Überspritzen). Der im Kolben verbliebene Rückstand wird in einem Scheidetrichter 3-mal mit 200 ccm PAe. ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des PAe. wird der Rückstand mit 10 ccm $\frac{1}{2}$ -n. 70%_{ig}. alkoh. KOH verseift. Zu der Seifenlg. wurde 20 ccm absol. A. u. 20 ccm 10%_{ig} KCl-Lsg. gegeben u. 3-mal mit 100 ccm PAe. ausgeschüttelt, der mit 50 ccm 50%_{ig}. A. gewaschen wurde. Der Wasch-A. wurde mit 100 ccm PAe. ausgeschüttelt. Das Gewicht des PAe.-Rückstandes ist die Summe aus dem Unverseifbaren des Fettes u. Cetylalkohols. — Zur *Best. des Cholesterins im Unverseifbaren* wurde die Methode von WINDAUS (Ztschr. physiol. Chem. 65. 110; C. 1910. I. 1752), zur Mikrobest. ausgearbeitet. Erforderliche Lsg.: 1 g Digitonin in 100 ccm 90%_{ig}. A., 95%_{ig} A., 90%_{ig} Acetonlsg. (90 ccm Aceton u. 10 ccm 95%_{ig}. A.), Chlf. 2—4 mg Cholesterin werden in $\frac{1}{2}$ ccm 95%_{ig}. h. A. mit 2 ccm h. alkoh. Digitoninlsg. versetzt. Nach 1 Stde. wird auf SCHOTTSchem Frittenfilter nach FLASCHENTRÄGER mit 2 mm dicker Asbestschicht abgesaugt. Das erste Filtrat wird mit Digitoninlsg. auf Vollständigkeit der Fällung geprüft. Der Nd. wird mit Aceton dann mit Chlf. digitoninfrei gewaschen. Das bei 120° getrocknete Filterröhrchen wird gewogen u. mit einigen ccm Aceton bis zur Gewichtskonstanz gewaschen. Der 4. Teil des gefundenen Cholesterindigitonids entspricht der vorhandenen Cholesterinmenge. Fehlergrenze —2%_{ig}. (Ztschr. physiol. Chem. 162. 238—63.)

GUGGENHEIM.

E. Toenniessen, *Der Abbau der Brenztraubensäure im Säugetiermuskel und seine Beeinflussung durch Insulin*. Durch Zusatz kleiner Insulinmengen wird der Abbau der Brenztraubensäure ($\frac{1}{40}$ -n.) in den Bauchmuskeln von Kaninchen, die in Ringerlsg. von $pH = 6,8-7,3$ suspendiert waren, fast völlig gehemmt, während er ohne Insulin nahezu quantitativ zu $C_2H_4O_2$ erfolgt. Bei Anwendung großer Insulinmengen verschwindet Brenztraubensäure durch Synthese zu Kohlehydrat. Insulin hemmt demnach die Oxydation der Brenztraubensäure; die Bldg. von *Acetyldehyd* unter Insulin dürfte ein Zwischenprod. der Synthese von Fett aus Zucker darstellen. (Verhandl. d. dtsh. Ges. f. inn. Med. 1926. 454—56; Ber. ges. Physiol. 38. 532—33. Ref. LEHNARTZ.) JOËL.

H. E. Redenbaugh, A. C. Ivy und T. Koppanyi, *Die Anwesenheit von Insulin im Gewebe der Hühner*. Der Insulingehalt des Hühnchenpankreas entspricht einer ähnlichen Größenordnung wie der des Kalbes, während die Niere u. Leber verhältnismäßig große Mengen Insulin enthalten. (Proc. of the soc. f. exp. biol. a. med. 23. 756—57. 1926; Ber. ges. Physiol. 38. 52—53. Chicago. Ref. LAQUER, FRITZ.) GES.

Stillfried Litzner, *Die Konzentrationsleistung der Nieren bei der Ausscheidung der aromatischen Substanzen*. Das Konz.-Verhältnis von Harn u. Blut für *Phenol, Kresol, Indican, Oxysäuren* kann bei Nierengesunden ohne Fl.-Beschränkung das 30—50-fache, bei Fl.-Beschränkung das 70—80-fache betragen. Abgesehen von *Kreatin* konzentriert die Niere diese Substanzen am stärksten. Bei Niereninsuffizienz sinkt die Konz. dieser Körper schneller als aller anderen harnfähigen Stoffe. (Verhandl. d. dtsh. Ges. f. inn. Med. 1926. 511—34; Ber. ges. Physiol. 38. 569. Halle a. S., Med. Klin., Univ. Ref. ROSENBERG.)

JOËL.

Mestrezat und Girard, *Ursprung der Magensäure; Bildung freier Salzsäure durch elektive Dialyse eines Chlorids in vitro.* (XII. Intern. Physiologenkongreß in Stockholm 1926. 111; Ber. ges. Physiol. 38. 540. Ref. JOCHIMS. — C. 1927. I. 132.) JOËL.

E. Peserico, *Das Muskelglykogen des diabetischen Hundes in Ruhe und Arbeit.* Isolierte Muskeln, die von pankreaslosen diabet. Tieren stammen, unterscheiden sich bzgl. Regeneration des Glykogens nicht von n. Muskeln. Eine gewisse Ausnahme macht das Herz. Es hat einen niedrigen respirator. Quotienten, nimmt aber aus der Durchströmungsfl. noch Zucker auf. (XII. Intern. Physiologenkongreß in Stockholm 1926. 126—28; Ber. ges. Physiol. 38. 520. Ref. SCHMITZ.) JOËL.

H. Hinglais, *Die chemische Herkunft des Bilirubins und die Rolle der Leberzellen bei seiner Bildung.* Übersicht mit der Zusammenfassung, daß die Bldg. des Bilirubins aus Blutfarbstoff in der Leber unbewiesen sei, daß vielmehr die Entstehung des Pigments außerhalb der Leberzellen sichergestellt werden konnte. (Presse méd. 34. 1030—33. 1926; Ber. ges. Physiol. 38. 531. Ref. KÜSTER.) JOËL.

C. Jucci, *Synthese und Abbau von wachsartigen Substanzen im Tierkörper.* Die Immunität der Raupe der Bienenmotte gegen Tuberkulose- u. Leprabazillen wird mit der Säurefestigkeit dieser Bazillen einerseits u. dem Gehalt an Lipasen im Verdauungrohr der Mottenraupe andererseits in Beziehung gebracht. Verss. mit langsame Gewöhnung von Säugern an wachsartige Stoffe zeigten, daß man allmählich einen gewissen Abbau dieser Stoffe im Magendarmkanal erzielen kann. (Boll. d. soc. di biol. sperim. 1. 336—39. 1926; Ber. ges. Physiol. 38. 496—97. Napoli, Istit. di fisiol., univ. Ref. SCHMITZ.) JOËL.

R. Höber, *Der Einfluß der Salze auf die Erregbarkeit der Muskeln.* Skelettmuskeln des Frosches verlieren ihre Kontraktilität, wenn $\frac{1}{10}$ NaCl der isoton. NaCl-Lsg. durch KCl ersetzt wird. Dagegen bleiben Magen- u. Darmmuskeln auch in isoton. KCl-Lsgg. bei Anwesenheit von Ca kontraktil. Unempfindlichkeit von Intestinalmuskeln gegen K wurde auch bei anderen Wirbeltieren u. Wirbellosen festgestellt. Muskeln von Meerestieren sind gegen Mg auffallend unempfindlich. (XII. Intern. Physiologenkongreß in Stockholm 1926. 77—78; Ber. ges. Physiol. 38. 517. Ref. WACHHOLDER.) JOËL.

Frank Blair Hanson und Florence Heys, *Haben albinotische Ratten mit zehn Generationen an Alkohol gewöhnter Vorfahren ererbte Widerstandsfähigkeit gegen Alkoholdämpfe?* Die Nachkommen der mit A. behandelten Ratten verhalten sich A. gegenüber ebenso wie die n. (Amer. Naturalist 61. 43—53. St. Louis, Missouri, Washington Univ. Dep. of Zool.) MEIER.

Emma L. Wardell und Victor C. Myers, *Der Einfluß der Einnahme von methylierten Xanthenen auf die Harnsäureausscheidung.* Mittels colorimetr. Methoden von BENEDICT-FRANKE (B. F.) u. BENEDICT-HITSHCOCK (B.-H.) u. der Fällungsmethode von KRÜGER-SCHMIDT wurde gezeigt, daß Coffein eine vermehrte Harnsäureausscheidung macht, jedoch zufolge den colorimetr. Methoden mehr als nach der Fällungsmethode. — 7-Methylharnsäure, 3,7-Dimethylharnsäure gaben mit den erwähnten Methoden Spuren von Färbung. 1,3-Dimethylharnsäure gab nach B.-H. überhaupt keine Färbung, nach B.-F. fast genau so stark wie Harnsäure. Theobromin (nach B.-F. bestimmt): keine Vermehrung. Theophyllin: merklicher Anstieg der Harnsäure. (Proc. of the soc. f. exp. biol. a. med. 23. 828—30. 1926; Ber. ges. Physiol. 38. 534. Jowa city, Biochem. laborat., state univ. of Jowa. Ref. BARKAN.) JOËL.

Emil Abderhalden und Severian Buadze, *Über das Verhalten von 2,5-Dioxopiperazinen im tierischen Organismus.* An Hunde verfüttertes d,l-Leucylglycinanhydrid, das durch Erhitzen mit Diphenylamin oder Anilin enolisiert worden war, wurde zu etwa $\frac{4}{5}$ der verabreichten Menge im Harn wiedergefunden. Im Blute ließ es sich nach 1 Stde. u. 20 Min. nach der Verfütterung nachweisen, am meisten in der 5. Stde. In den Faeces ließ sich kein unresorbiertes Dioxopiperazin nachweisen. Das im Harn

ausgeschiedene Prod. entfärbte sodaalkal. KMnO_4 -Lsg. nicht mehr. Das *Glycyl-d-alaninanhydrid*, das sich bedeutend leichter aufspaltet, scheint, nach der positiven N-Bilanz zu urteilen, im Organismus zurückgehalten zu werden. Die Anhydridr. ist negativ; es wird offenbar aufgespalten. Im Harn findet sich *Glycyl-d-alanin*, jedoch kein Anhydrid. Es wird für möglich erachtet, daß auch Leucylglycinanhydrid eine Aufspaltung erleiden kann, wenn es mit anderen Aminosäuren oder Aminosäurekomplexen vereinigt in den Organismus gelangt. (Ztschr. physiol. Chem. 162. 304 bis 314.) GUGGENHEIM.

Hans Kaiser, Über „Ephedrin“ (heute als „Ephetonin“ im Handel) und seine entgiftende Wirkung auf „Scopolamin“. Pharmakolog. u. chem. Ref. (Süddtsch. Apoth.-Ztg. 67. 124—25. Stuttgart.) HARMS.

G. Canuyt, J. Terracol und Jean La Barre, *Adrenalin und Lokalanästhesie*. Zentrifugiert man Oxalatblut u. setzt im Moment der Recalcifikation *Adrenalin* zu, so erfolgt keine Änderung der Blutgerinnungszeit. Blut von Hunden, denen man $\frac{1}{40}$ — $\frac{1}{20}$ mg *Adrenalin* pro kg $\frac{1}{2}$ —8 Stdn. vorher injiziert hat u. das man mit $\frac{1}{10}$ Vol. Na-Oxalatlg. mischt, zeigt nach Recalcifikation beschleunigte Gerinnungsbldg. Bei fast tödlichen Dosen tritt statt dessen Verzögerung ein, sofern man das Blut unmittelbar nach Injektion entnimmt. Unter *Adrenalineinfluß* geht die Umwandlung des *Proserozyms* in *Serozym* im Plasma beschleunigt vor sich (Methode von GRATIA), ebenso die Rk. *Serozym*—*Cytozym* (nach ZUNZ u. LA BARRE). Keine Veränderung des Gehalts von *Fibrinogen* u. *Antithrombin*, welches nur nach beinahe tödlichen Dosen ansteigt. (Ann. des maladies de l'oreille, du larynx, du nez et du pharynx 45. 653—65., 1926; Ber. ges. Physiol. 38. 615—16. Ref. FRÖHLICH.) JOËL.

Jean Meyer, Beitrag zum Studium der Wirkungsweise der Nitrite. *Trinitrin* bewirkt Herabsetzung des O_2 -Verbrauchs u. Verminderung der Lungenventilation bei Gesunden u. Kranken. Die Nitritwrkg. soll keine einfache Gefäßwrkg., sondern eine allgemeine Gewebsrk. im Sinne einer Stoffwechselerabsetzung darstellen. Dies wird auch durch Mitteilung eines Vergiftungsfalles belegt. (Arch. des maladies du cœur, des vaisseaux et du sang 19. 615—24. 1926; Ber. ges. Physiol. 38. 613. Ref. BAUMECKER.) JOËL.

Th. Madsen und J. R. Mörch, *Die Sanocrysinbehandlung bei experimenteller Tuberkulose*. I. Mitt. *Kaninchentuberkulose*. (Ztschr. Hyg., Infekt.-Krankh. 107. 169—215. — C. 1927. I. 1860.) JOËL.

Frank G. Pedley, *Chronische Vergiftung durch Zinn und seine Salze*. Ein Fall von Sn-Vergiftung wird beschrieben. Die Dämpfe, die bei der Mischung einer Lsg. von *Zinntetrachlorid* mit HCl entstehen, reizen Augen, Nase u. Luftröhre. Weitere Symptome: Rauigkeit im Halse, Kribbeln in der Brust, Husten, Erbrechen, rheumat. Schmerzen, Verstopfung. In Harn u. Stuhl fanden sich Spuren von Sn. (Journ. ind. Hygiene 9. 43—47. New York City, Inst. of Public Health, Cl. Columbia univ.) JOËL.

W. F. von Oettingen und Torald Sollmann, *Durch orale Verabreichung von Mangan läßt sich bei Vögeln keine Vergiftung erzeugen*. Vögel erhielten 0,5—0,15 g *Mangan* in den Magen. Traten nach 14 Tagen keine Erscheinungen auf, so erhielten sie wiederholte Dosen von 0,15—0,3 g in den Kropf oder in die Speiseröhre, u. zwar 14 Tage lang täglich. Weder die Gewichtskurve noch das Blutbild zeigten eine Wrkg. Auch nervöse Erscheinungen wurden vermißt. Der Unterschied zu der Mn-Vergiftung des Menschen kann darin liegen, daß der Mensch empfindlicher gegen das Gift ist oder daran, daß der Intoxikationsweg bei ihm nicht über den Magen, sondern über die Lungen führt. (Journ. ind. Hygiene 9. 48—50. Cleveland [Ohio], Western Reserve univ.) JOËL.

C. Bonne, *Teerkrebs der Rückenhaul beim Kaninchen*. Analog den bekannten Verss. an Mäusen gelang es durch regelmäßige *Teerpinselung* der Haut, bei Kaninchen

Krebs zu erzeugen. Die regionären Lymphdrüsen waren in Mitleidenschaft gezogen. Man konnte ohne weiteres den so erzeugten Krebs an andere Hautstellen desselben Tieres verpflanzen, seltener gelang die Verimpfung auf andere Kaninchen. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 71. I. 1318—22. Amsterdam, Binnengasthuis.) JOËL.

Robert Anthony Kilduffe, Te clinical interpretation of blood chemistry. Philadelphia: Lea & Febiger 1927 (186 S.) 12^o. apply.

F. Pharmazie. Desinfektion.

Karl Thomas, *Nachruf auf Rudolf Boehm*. Nachruf auf den am 19. 8. 1926 verstorbenen Leipziger Pharmakologen. (Ber. Sächs. Ges. Wiss., math.-physikal. Kl. 78. 348—57.) JUNG.

K. Feist, *Über bleihaltige Flaschenkapseln (Stanniolkapseln)*. Gesetzliches Verbot von bleiern oder bleihaltigen Flaschenkapseln ist erwünscht. Die Verwendung von Al wird empfohlen. (Pharmaz. Ztg. 72. 267—68.) HARMS.

J. Eisenbrand, *Beitrag zur Frage des Schutzes lichtempfindlicher Arzneistoffe durch gefärbte Gläser*. Prakt. vollständige Lichtabsorption (Blau-Rot) zeigte nur ein in der Aufsicht schwärzliches, in der Durchsicht rotviolett (Mangan-) Glas, während braunes Eisenoxyd-, blaues Kobalt- u. grünes Eisenglas ungeeignet waren. Das braune war das relativ beste. (Pharmaz. Ztg. 72. 247—48.) HARMS.

Th. Sabalitschka, *Über das Schimmeln pharmazeutischer Sirupe und seine wirksame Verhütung*. Vf. weist auf die Fälle hin, in denen bei pharmazeut. Sirupen u. Nahrungsmitteln der Zusatz eines Konservierungsmittels angezeigt erscheint u. empfiehlt als solches den *p-Oxybenzoesäuremethylester (Nipagin, Solbrol)* (vgl. SABALITSCHKA u. BÖHM, Apoth.-Ztg. 41. 635; C. 1926. II. 1885). (Pharmaz. Zentralhalle 68. 17 bis 23.) HARMS.

—, *Extractum Faecis D. A. B. 6*. Das D. A. B. 6 läßt das Extractum Faecis durch Eindampfen der sauren Auszüge erhalten, während in der Technik soviel Na_2CO_3 sicc. zugesetzt wird, daß die Rk. nur noch ganz schwach sauer ist. — Vor der Entbitterung ist wiederholt mit W. zu schlämmen u. zu seihen (Sieb 6), da anderenfalls die Sodalsg. Hopfenharzbestandteile von sehr bitterem Geschmack löst. — Eine Best. des Ascherückstandes (NaCl) wäre wünschenswert. (Pharmaz. Ztg. 72. 230—31.) HARMS.

W. Peyer, *Über Herba Galeopsidis und einige Verfälschungen*. Eine Verfälschung von Herba Galeopsidis mit anderen Labiatendrogen ist oberflächlich durch eine Geschmacksprüfung festzustellen. Ein Infusum von Galeopsis 1:100 schmeckt nur ganz schwach bitteraromat., während von Marrubiumarten ein Infusum 1:5000 noch deutlich bitter schmeckt. Eine genaue Unterscheidung von anderen Drogen wie Stachys recta, Lamium purpureum, Marrubiumarten u. Sideritis montana, die hauptsächlich als Verfälschungen in Betracht kommen, wurde durch eine anatom.-morpholog. Unters. durchgeführt, deren Ergebnisse in einer Tabelle zusammengestellt sind. (Jahresbericht d. CAESAR & LORETZ A.-G. in Halle a. S. 1926. 115—22. Sep.) L. JOSEPHY.

Focke, *Bemerkenswertes aus der neueren Digitalisforschung*. (Vgl. Jahresbericht der CAESAR & LORETZ A.-G. 1924. 147; C. 1925. I. 1103.) Vf. berichtet über die prakt. wichtigsten Ergebnisse der neueren Digitalisforschung u. hebt die von SLUYTERS (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 263. 52; C. 1925. II. 212) gemachten Verss. hervor, aus denen sich das Mengenverhältnis der im Digitalisblatt vorhandenen Wirkstoffe wie folgt ergab: Gitalin 35%, Digitalein 14%, Digitoxin 50%. In physiol. Hinsicht ist das Wesentliche der Digitaliswrkg. bei den Warmblütlern eine Abnahme des Herzvol., obwohl die Herzmuskelleistung gesteigert u. das in der Min. ausgeworfene Blutvol. größer wird. Vf. geht ferner kurz auf die neueste Art der Dosierungsberechnung

u. auf die rectale Anwendung von Digitalis ein. (Jahresbericht d. CAESAR & LORETZ A.-G. in Halle a. S. 1925. 115—19. Sep.) L. JOSEPHY.

W. Peyer, *Über Spongia fluviatilis seu lacustris*. Die Unters. der tier. Droge Spongia fluviatilis seu lacustris ergab folgenden Befund: Feuchtigkeit 5,6%, Mineralstoffe 55,2%, in 10%/ig. HCl unl. 52,4%, A.-Extrakt 6,6%, Ä.-Extrakt 3,2%, N 2,59%, Rohprotein 16,18%. In der Asche fanden sich die Kationen: Fe, Al, Ca, Mg, K, Na u. die Anionen: CO₂, PO₄ u. NO₃. Es wurde von dem Mittel eine homöopath. Urntinktur hergestellt, deren Capillarbild jedoch anders war als im homöopath. Arzneibuch angegeben ist. Der wirksame Bestandteil der Droge besteht aus Kieselnadeln, die teils ein festes Gerüst bilden (Makrosklere) u. teils lose im Parenchym liegen (Mikrosklere). Die verschiedenen Formen werden in Abb. gezeigt. Arzneilich wird die Droge auf den verschiedensten Gebieten verwendet. Die Beliebtheit der Droge in der homöopath. Medizin, wo sie unter dem Namen „Badiaga“ verwendet wird, beruht auf einem Jodgehalt von 2,3 mg in 100 g Droge. (Jahresbericht d. CAESAR & LORETZ A.-G. in Halle a. S. 1925. 181—88. 1926. 111. Sep.) L. JOSEPHY.

—, *Neue Arzneimittel. Corodenin* (J. D. RIEDEL A.-G., Berlin), Ultraaugschutz: wss. Lsg. des Na-Salzes von 8-Äthoxychinolin-5-sulfosäure (C₁₁H₁₀O₄NSNa). Die Lsgg. besitzen starke Absorptionsfähigkeit für ultraviolette Strahlen. Bei Filmaufnahmen, Conjunctivitis, Iritis u. Keratitis als Lichtschutz. — *Ephetonin* (E. MERCK, Darmstadt) ist salzsaures Phenylmethylaminopropanol. F. 186—188°. Erhöht den Blutdruck, steigert die Herzstätigkeit, erregt das Atemzentrum u. wirkt am Auge mydriat. Erheblich weniger giftig als Adrenalin. Bei Asthma bronchiale, Hypotonie, allerg. Zuständen u. Heufieber. — Identitätsrkk. u. Prüfung werden beschrieben. (Pharmaz. Ztg. 72. 189—90.) HARMS.

G. Seiffert und **L. Hieber**, *Die Verwendbarkeit des Rohchloramins für die Desinfektion von Haaren und Borsten*. Die wegen der Milzbrandgefahr gewerbehygien. höchst wichtige Desinfektion von Haaren u. Borsten läßt sich mit Rohchloramin gut durchführen. Als Teststamm diente ein Mesentericusstamm, dessen Sporen im strömenden Dampf in 7 Min. abgetötet wurden. Die chem. Resistenz dieser Sporen war recht hoch, da eine 1%/ig. Phenollsg. erst nach 72 Stdn. abtötete. Eine 2%/ig. Rohchloraminlsg. tötete bei 18° bereits nach 7 Stdn. ab; die Wrkg. wurde durch höhere Temp. erheblich verbessert. Bei 55° wirkte eine 1/2%/ig. Rohchloraminlsg. bereits nach 15 Min. Prakt. hat sich (in einer Roßhaarspinnerei) 6-std. Desinfektion mit 1,5%/ig. Lsg. im Bade von 65° bewährt. Dices Verf. vereinigt Reinigung u. Desinfektion ohne Schädigung des Desinfektionsgutes. (Ztrbl. Bakter., Parasitenk. I. Abt. 102. 125—27. Bayr. Arbeitsgemeinsch. z. Förd. d. Volksgesundh.) SCHNITZER.

Groetschel, *Desinfektionsversuche mit einem neuen „Ufinol“ genannten Desinfektionsmittel*. Das Ufinol ist ein durch Trockendest. bei bestimmter Temp. aus bitunimösen Stoffen gewonnener Spezialteer, der mit Ölsäuren emulgiert u. mit einem Geruchskorrigens versetzt ist. Geh. an wirksamer Substanz 59%. Das neue Desinfektionsmittel entfaltet bei den üblichen Prüfungsverf. (Suspensionsmethode, Keimträgermethode mit Granaten oder Cambriclappchen) gegenüber Staphylokokken u. Typhusbazillen noch in schwacher Konz. kräftige abtötende Wrkg. Es übertrifft das als Vergleichssubstanz geprüfte Alkalilysol erheblich, besonders bei der Desinfektion der künstlich mit Staphylokokken infizierten Finger von Versuchspersonen. (Ztrbl. Bakter., Parasitenk. I. Abt. 102. 119—24. Beuthen [O.-Schl.], Hyg. Inst.) SCHNI.

David I. Macht und **Justina H. Hill**, *Die Wirkung von ultraviolettem und polarisiertem Licht auf Mercurchrom*. Beim Bestrahlen von Mercurchromlsgg. 1:500 mit ultravioletten Strahlen zeigte sich keine Verringerung der antisept. Eig. der Lsgg. Auch die Einw. polarisierten Lichtes verursachte keinerlei Veränderung der keimtötenden Fähigkeiten der Lsgg. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 16. 110 bis 113.) L. JOSEPHY.

Wilmer H. Schulze, *Bemerkung über die Stabilität von Arseno- und Mercurijodidlösung*. Der AsJ_3 -Gehalt der DONOVANSchen Lsg. ($\text{AsJ}_3 + \text{HgJ}_2$) unterliegt, besonders am Tageslicht, durch Oxydation von As^{+++} zu As^{++++} einer raschen Änderung. Auch die oxydierten Lsgg. sind noch lange farblos, bis offenbar erst nachdem sämtliches As in die 5-wertige Form übergegangen ist, sie sich durch Abscheidung von J färben. Ein am Tageslicht aufbewahrtes Muster zeigte nur noch 23,6% des AsJ_3 -Gehalts einer gleichalten im Dunkeln aufbewahrten Lsg. Nach 1 Monat war der Gehalt an AsJ_3 0,897% (dunkel) bzw. 0,766% hell; nach 2 Monaten 0,846% bzw. 0,400% (hell). (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 15. 965—66. 1926. Maryland State Departm. of health.)

HARMS.

Georg Schicht Akt.-Ges., Aussig a. E., Tschechoslowakei, *Darstellung von Phosphatiden*. Man läßt entweder P_2O_5 auf einen neutralen Alkohol (Diglycerid) u. einen Aminoalkohol, wie Cholin oder Äthanolamin, oder deren Salze, im Molekularverhältnis 1:1:2 einwirken oder setzt das Zwischenprod. der ersten Reaktionsphase, Anhydro-pyrophosphorsäurealkylester oder Metaphosphorsäurealkylester, mit 2 Moll. eines Aminoalkohols oder dessen Salzen um. (Hierzu vgl. auch GRÜN u. LIMPÄCHER, Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 31. 228; C. 1925. I. 636; Ber. Dtsch. chem. Ges. 59. 1350; C. 1926. I. 383; Ber. Dtsch. chem. Ges. 60. 147. 151; C. 1927. I. 1486. 1487.) (E. P. 222 463 vom 9/9. 1924, Auszug veröff. 19/11. 1924. Tschechoslowak. Prior. 27/9. 1923. F. P. 586 637 vom 26/9. 1924, ausg. 31/3. 1925. Tschechoslowak. Prior. 27/9. 1923. Schwz. P. 115 823 vom 3/9. 1924, ausg. 16/7. 1926. Tschechoslowak. Prior. 27/9. 1923.)

SCHOTTLÄNDER.

M. L. Landman, New York, *Herstellung eines Bakterienpräparates*. Zur Aufbewahrung u. zum Gebrauch geeignete Präparate werden dadurch gewonnen, daß man eine wss. Bakterienkultur mit einem Mineralöl in eine Emulsion überführt. So wird z. B. eine wss. Lsg. von Agar-Agar in kleinen Mengen mit Paraffin emulgiert u. hiermit eine Kultur von Bacillus acidophilus oder bulgaricus vermischt. (E. P. 261 455 vom 7/8. 1925, ausg. 16/12. 1926.)

RÖHMER.

G: Analyse. Laboratorium.

E. Berl und A. Kullmann, *Über Schmelzpunktsbestimmungen*. Der H_2SO_4 -App. zur F.-Best. nach J. THIELE liefert keine genauen F.-Angaben, da sich durch die unregelmäßig verlaufenden Stromlinien je nach der Stellung des Brenners sowie des Thermometers im App. u. je nach der Anbringung des F.-Röhrchens verschiedene Werte ergeben. Vff. beschreiben einen F.-Block aus Reinkupfer, der sich in gleicher Weise für die Best. hoher u. niedriger FF. eignet. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 60. 811—14. Darmstadt, Chem.-techn. u. elektrotechn. Inst. d. Techn. Hochsch.) LESZYNSKI.

E. Berl und A. Kullmann, *Über graphische Fadenkorrektur bei Glasthermometerablesungen*. (Vgl. vorst. Ref.) Durch Eintragen der DIMMERSchen Werte für die Fadenkorrektur bei Glasthermometerablesungen in karthes. Koordinaten wird ein Strahlenbündel erhalten, das sich für Ablesungen als wenig geeignet erweist. Durch Übertragen dieses Strahlenbündels in ein Punktkoordinatensystem erhält man Fluchtlinientafeln, deren Anordnung außerordentlich einfach ist, u. die unter Zugrundelegung der Korrektionsformel: $k = \alpha \cdot n (t_1 - t_2)$ für jeden Wert von n (Anzahl der herausragenden Fadengrade) u. von $t_1 - t_2$ (Differenz der abgelesenen Temp. gegenüber mittlerer Temp. des herausragenden Fadens in Grad) die genaue Ablesung von k (Fadenkorrektur in Grad) gestattet. Es werden im Original zwei Tafeln wiedergegeben — 1. für Stabthermometer, — 2. für Einschlußthermometer, beide für Jenaer Borosilicatglas Nr. 59 im Temp.-Intervall von 0—400°. Vff. geben Regeln zur annähernden Ermittlung von n

u. ($t_1 - t_2$) bei Kp.-Bestst. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 60. 815—17. Darmstadt, Chem.-techn. u. elektrotechn. Inst. d. Techn.-Hochsch.) LESZYNSKI.

M. L. Pech, *Wie soll das Mikroskop mit Halbwattlampen beleuchtet sein, damit das Auge des Forschers geschont bleibt?* Die von Halbwattlampen von der Wellenlänge 3200—3650 ausgesandten ultravioletten Strahlen wirken durch Fluorescieren schädlich aufs Auge. Durch einen zwischen Lampe u. Mikroskop gestellten Glastrog mit 1- oder 2%ig. Kaliumcyanid, das zeitweilig erneuert werden muß, können diese Nachteile behoben werden. (Bull. d'histol. 2. 20—21. 1925; Ber. ges. Physiol. 38. 475. Ref. PÉTERFI.) JOËL.

Pierre Slonimski, *Über die neuen Immersionsflüssigkeiten.* Eine dem Zedernöl gleichwertige Immersionsfl. erhält man durch Mischung von 6,5—7 Teilen Copaivabalsam mit 1 Teil Zimtaldehyd. Als weitere Immersionsfl. werden genannt: fast gesätt. KJ in 50%ig. wss. Glycerin; gesätt. Zuckerlsg. mit KJ; Paraffinöl, Santalöl, Ricinusöl, Copaivabalsam. (Bull. d'histol. 2. 395—97. 1925; Ber. ges. Physiol. 38. 475. Varsovie, Inst. d'histol. et embryol., univ. Ref. PÉTERFI.) JOËL.

Carl Leiss, *Neue Porzellan-Metall-Röntgenröhre nach Manne Siegbahn.* (Vgl. S. 144.) Es wird eine nach Angaben von SIEGBAHN ausgeführte Porzellan-Metall-Röntgenröhre beschrieben, die merklich größer als die Siegbahn-Haddingröhre (vgl. SIEGBAHN, Spektroskopie der Röntgenstrahlen 1924. 33) ist u. dadurch für die Gasentladungen bedeutend bessere Bedingungen aufzuweisen hat. (Ztschr. Physik 41. 395—96. Berlin-Steglitz.) LESZYNSKI.

M. G. Mellon und F. D. Martin, *Colorimetrische Standardlösungen. I. Spektrale Transmissionskurven für wäßrige Lösungen organischer Indicatoren und anorganischer Salze.* Das Transmissionsvermögen wss. Lsgg. der folgenden Stoffe wird bei verschiedener Konz. u. z. T. bei verschiedener pH spektrophotometr. gemessen u. in Kurven wiedergegeben: $CuSO_4$, $FeCl_3$, $CoCl_2$, $K_2Cr_2O_7$, $(NH_4)_2CrO_4$, $Cu(NH_3)_4SO_4$, $Co(NH_3)_5Cl_3$, Kresolphthalein, *m*-Nitrophenol, 2,4-Dinitrophenol, Methylrot, Bromphenolblau, Methylorange, Bromthymolblau, *p*-Nitrophenol, Phenolphthalein, Bromchlorphenolblau, Bromkresolpurpur, Chlorphenolrot, Bromkresolgrün, Phenolrot, Thymolblau, Bromphenolrot, Kresolrot. (Journ. physical Chem. 31. 161—77. Lafayette [Indiana], Purdue Univ.) KRÜGER.

Kurt Täufel, *Säuregehalt und Wasserstoffionenkonzentration.* Einführung in die Theorie, die Methoden zur Messung von pH , Pufferkapazität usw. u. Anwendung auf Beispiele. (Pharmaz. Ztg. 72. 114—17. 128—30. München.) HARMS.

M. W. Carey, *Beständigkeit einer $1/10$ -n. Kaliumdichromatlösung.* Vf. stellte eine $1/10$ -n. $K_2Cr_2O_7$ -Lsg. neu ein, die 23 Jahre früher hergestellt worden war u. damals den Faktor 1,004 hatte. Der jetzt gefundene Faktor war 1,001. Die Lsg. war in einer 8 l-Flintglasflasche mit gewöhnlichem Korken aufbewahrt worden u. zeigte die Farbe u. Klarheit einer frisch bereiteten Lsg. Sie hatte allerdings einen geringen Bodensatz. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 16. 115.) L. JOSEPHY.

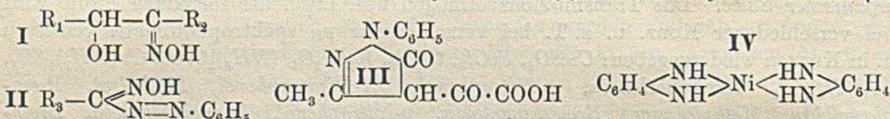
P. V. Wells, *Der gegenwärtige Stand der Trübungs-messungen.* Die theoret. Grundlagen u. der gegenwärtige Stand der experimentellen Technik der Trübungs-messungen werden eingehend behandelt. (Chem. Reviews 3. 331—82. New York City, Prudential Insurance Co. of America.) KRÜGER.

A. Krogh und P. Brandt Rehberg, *Titrimetrische Bestimmung der CO_2 in 50 oder 100 ccm atmosphärischer Luft.* Die Luft wird durch W., von dem 7—10 ccm pro Min. ausströmen, in ein Absorptionsgefäß mit 0,4 ccm $1/50$ -n. $Ba(OH)_2$ eingesogen. Das Vol. entspricht 50 oder 100 ccm Luft bei 0° u. 760 mm Druck. Die Barytlsg. wird mit 0,0894-n. HCl titriert, welche dem gleichen Vol. gasförmiger CO_2 entspricht. Direkte Titration mittels der REHBERGSchen Mikrobürette. (XII. Intern. Physiologenkongreß in Stockholm 1926. 93; Ber. ges. Physiol. 38. 543. Ref. SCHOEN.) JOËL.

Elemente und anorganische Verbindungen.

Fr. Feigl, *Über den analytischen Funktionswert bestimmter Gruppen in organischen Verbindungen*. Bei der Unters. des Salzbildungsvermögens ergab sich, daß weder Essigsäure noch Phenylessigsäure, weder Brenztraubensäure noch Benzoylameisensäure unl. Cu- oder Fe(III)-Salze liefern. Letzteres ist insofern bemerkenswert, weil in der CO-Gruppe das O-Atom eine Koordinationsstelle darstellen kann, die in diesen α -Ketosäuren zum ersetzbaren H-Atom der Carboxylgruppe in einer 1,5-Stellung steht, was die Bldg. spannungsarmer, bei „Innerkomplexsalzen“ häufig bevorzugter 5-Ringe ermöglichen könnte. Wenn die CO-Gruppe in den α -Ketosäuren durch Einführung des Anil- oder Phenylhydrazinrestes „vermauert“ wird, tritt sofort Bldg. unl. Cu- u. Fe(III)-Salze auf. Deshalb erscheint es naheliegend, in Verbb. von der allgemeinen Formel $R_1(\text{COOH})\text{C}=\text{N}-\text{N}(\text{R}_2)\text{R}_3$ die Wirksamkeit der Gruppe $\text{—N—N} \begin{matrix} \text{R}_2 \\ \text{R}_3 \end{matrix}$ als „Beschwerungseffekt“ aufzufassen. Diese Ansicht wird durch Deriv.

des Phenylhydrazons der Brenztraubensäure bestätigt, die unl. Cu- u. Fe(III)-Salze geben, während die Verb. selbst zwar ein unl. Fe(III)-Salz aber ein l. Cu-Salz bildet. Ganz anders ist der analyt. Funktionswert von R_1 . Wird R_1 vergrößert, so tritt im Gegensatz dazu Löslichkeit der betreffenden Cu- u. Fe-Salze der Phenylhydrazonsäuren in organ. Lösungsm. auf. R_1 wird als Sitz eines „Komplexierungseffektes“ aufgefaßt u. zwar tritt dieser schon auf, wenn R_1 aliph. u. an C-Atomen relativ arm, z. B. beim Hydrazon der Hexahydrobenzoylameisensäure. Das legt die Annahme nahe, daß sich der „Komplexierungseffekt“ erst dann bemerkbar macht, wenn der „Beschwerungseffekt“ (Hydrazonrest) zur Geltung gelangt ist. In völligem Einklang mit dieser Theorie steht das Verh. der Acyloinoxime (I) u. der Phenylazoaldoxime (II)



hinsichtlich der Bldg. unl. Cu-Salze. Viel komplizierter liegen die Verhältnisse bei einer α -Ketosäure, wo R_1 einen Pyrazolonring enthält, bei der 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon-4-glyoxalsäure (III). Für die Bldg. unl. Cu- u. Fe-Salze gibt es hier an sich mehrere Möglichkeiten. Vf. führt die Salzbildung auf den „Beschwerungseffekt“ zurück, zeigt aber, daß auch „enol. Versalzbarkeit“ vorhanden ist. Der analyt. Funktionswert der Beschwerung u. der Komplexierung spielt bei dem Auftreten spezif. Affinitätswrkgg. bestimmter Atomgruppen eine große Rolle. Ein Beispiel dafür ist die Isolierung eines $\text{Ni(IV)-o-Phenylendiamids}$ (IV), wo im o-Phenylendiamin durch den Einfluß des Benzolrings auf die Nebervalenzbetätigung der o-ständigen NH_2 -Gruppen sogar Säurecharakter zum Ausdruck kommt. Ein weiteres Beispiel für die Bedeutung der spezif. Wrkg. einer Gruppe für die analyt. Chemie stellen die Silberreagentien *Rhodanin* (vgl. FEIGL u. POLLAK, *Mikrochemie* 4. 185; C. 1926. II. 3066), *Phenylthiosemicarbazin* u. *o-Amino-benzylidenrhodanin* dar. (Österr. Chemiker-Ztg. 30. 13–15. Wien, Univ.) E. JOSEPHY.

William Ringrose Gelston Atkins und **Edith Gertrude Wilson**, *Die colorimetrische Bestimmung sehr kleiner Mengen von Silicium-, Phosphor- und Arsenverbindungen*. (Vgl. ATKINS u. HARVEY, *Nature* 116. 784; C. 1926. I. 1387.) Die Methode von DIÉNERT u. WANDENBULCKE (Compt. rend. Acad. Sciences 176. 1478; C. 1923. IV. 358) zur *Silicatbest.* wird durch Ggw. von *Phosphat, Arsenit* u. *Arseniat* in Mengen, wie sie in natürlichen Wässern vorkommen, nicht gestört. Die Methode von DENIGÈS (Compt. rend. Soc. Biologie 84. 875; C. 1921. IV. 736) ist für die Best. von Phosphat bis herab zu 0,0002–0,0004 mg P_2O_5 in 100 ccm oder äquivalenten Mengen As_2O_5 geeignet; mit As_2O_3 entsteht nur eine schwache, wahr-

scheinlich durch Anwesenheit von etwas As_2O_5 verursachte Färbung. Die Oxydation des As_2O_3 durch HNO_3 muß sehr vorsichtig erfolgen, bei der Oxydation mit $J_2 +$ Bicarbonat ist ein großer Überschuß zu vermeiden; H_2O_2 erwies sich zur Oxydation ungeeignet. Silicat bis zu 8 mg SiO_2 im l stört bei der Methode von DENIGÈS nicht. Die Methode von BELL u. DOISY (Journ. Biol. Chemistry **44**. 55; C. 1921. II. 60) ist zur Arseniatbest. ebenfalls brauchbar; Arsenitlsgg. geben sehr unregelmäßige Werte; die Methode ist für die Phosphatbest. weniger empfindlich als diejenige von DENIGÈS. Vanadate u. Wolframate geben die DENIGÈSsche Rk. nicht; mit Phosphorwolframat entsteht langsam Purpurfärbung, die Rk. ist jedoch nicht empfindlich. Glycerophosphate, Triphenylphosphat u. Trikresylphosphat reagieren nicht; Triphenylphosphat wird nicht wie Glycerophosphat durch Kochen der Lsg. leicht hydrolysiert; Trikresylphosphat gibt die DENIGÈSsche Rk. selbst nicht nach langem Kochen mit W. Die Methode von POUGET u. CHOCHAK für Phosphate (Bull. Soc. chim. France [4] **9**. 649; C. 1911. II. 489) ist weniger empfindlich als diejenige von DENIGÈS. Arsenite geben die Rk. nur beim Erwärmen u. ganz schwach, wahrscheinlich infolge der Ggw. von Arseniat. Mit Arseniaten ist die Rk. in der Kälte nur sehr schwach, beim Erwärmen entsteht jedoch Trübung u. Gelbfärbung. Phosphate geben auch außer in sehr verd. Lsgg. in der Kälte sofort starke Färbung u. deutliche Trübung, die beim Erhitzen intensiver wird. (Biochemical Journ. **20**. 1223—27. 1926. Plymouth, Marine Biological Lab.) KRÜGER.

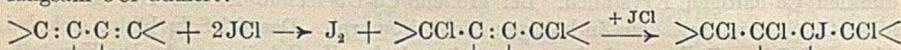
L. Murawlew und O. Krassnowski, *Über die Fällung von Aluminiumhydroxyd mit Ammoniak und Bestimmung des Aluminiumoxyds*. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal Chimitscheskoï Promyslennosti.] **3**. 1146—47. 1926. — C. 1927. I. 923.) BKM.

R. Montequi, *Neue Reaktionen des Zinks, Kupfers und Cadmiums; ihre praktische und theoretische Untersuchung*. Vf. benutzt Mercurisulfocyanate: mit $Cu^{++} + Zn^{++}$ erhält man tiefviolette krystallin. Ndd., in der die Gruppe $Cu(SCN)_4$ das Chromophor zu sein scheint. Der farblose Nd., den man mit Zn^{++} allein erhält, ist isomorph mit den dunklen Cu-haltigen Krystallen. Bei großem Cu-Überschuß ist der Nd. grün, das reine Cu-Salz ist mit den Zn-haltigen nicht isomorph. Das Cd-Salz bildet sich bei Abwesenheit von Zn^{++} nur sehr langsam; es ist mit dem Zn-Salz isomorph. Die Krystalle sind so charakterist., daß Vf. ihre Bldg. bei Zusatz von $HgCl_2 + NH_4SCN$ als Identitätsrk. für Cd (nach dem Abscheiden als CdS u. Lösen in HCl) vorschlägt. — Das schwarzviolette Cu-Zn-Doppelsalz hat die Zus.: $CuZnHg_2(SCN)_8$, ist wasserfrei, unl. in allen neutralen Lösungsm., ll. in KCN-Lsgg. Ob es ein wahres Doppelsalz oder ein isomorphes Gemisch ist, kann nicht entschieden werden. Um Zn nachzuweisen, stellt man sich Lsgg. her von A) 0,5 g $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$, 4—5 Tropfen konz. H_2SO_4 , 100 cem W., B) (durch Mischen der festen Salzpulver in der Reibschale u. Lösen in W.) 8 g $HgCl_2$, 9 g NH_4SCN , 100 cem W. B) dient auch zum Nachweis von Cd. Zum Nachweis von Zn wird von A) ein Tropfen, von B) 3—4 Tropfen angewandt. Nachweisgrenze des Zn ca. 0,01 mg in 2—3 cem; die violetten, schmalen Tafeln oder Nadelaggregate sind sehr charakterist. Die Rk. ist empfindlicher u. sicherer als der Nachweis mit H_2S oder K_4FeCy_6 . Ist der Nd. auch u. Mk. rein grün, so ist gar kein Zn vorhanden. Starke Säuren, viel $NH_4 \cdot SCN$, Alkalichloride, größere Mengen Cd-, Cu-, Co-, Ni-, Fe^{III} -Salze stören; sie kommen aber beim Identitätsnachweis von Zn nicht in Frage. Umgekehrt kann man Zn-Zusatz benutzen, um Cu nachzuweisen: Grenze 1: 200000, also empfindlicher als die K_4FeCy_6 -Rk. — Im theoret. Teil wird auf die Chromophoren $Hg^{++}(SCN^-)_4$ u. $Co^{++}(SCN^-)_4$ hingewiesen; Einzelheiten der Spekulationen entziehen sich einer kurzen Wiedergabe. (Anales Soc. Espanola Fisica Quim. **25**. 52—76. Santiago.) W. A. R.

Organische Substanzen.

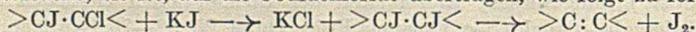
J. Böeseken und E. Th. Gelber, *Betrachtungen über die Jodzählbestimmung*. I. (Vorläuf. Mitt.) Vff. suchen die der Jodzählbest. anhaftenden bekannten Fehler auf-

zuklären u. Verff. zu ermitteln, welche fehlerlose Jodzahlen ergeben. Sie haben zu diesem Zweck verschiedene Typen einfacher organ. Verb. bzgl. Halogenaddition untersucht. Die Vers. wurden mit der WIJSSchen Lsg. ausgeführt. — Zunächst wird über die Abweichungen berichtet, die zu niedrige Jodzahlen zur Folge haben. Dieselben hängen nicht nur von der Addition selbst ab, sondern auch von den danach folgenden Rkk., also Zusatz von W. u. 10%ig. KJ-Lsg., Titrierung mit Thiosulfat; auch die Natur des Lösungsm. ist von Einfluß. — Daß in der WIJSSchen Lsg. JCl das sich addierende Agens ist (INGLE), konnten Vff. durch Isolierung oder Nachweis von Jodidchloriden bestätigen. Nach der üblichen WIJSSchen Vorschrift nehmen zwar die meisten ungesätt. Stoffe in einigen Min. alles Halogen auf, aber z. B. beim *Stilben* sind schon 15 Min. nötig, u. *Zimtsäure* gibt nach ca. 5 Stdn. nur etwas mehr als die halbe wirkliche Jodzahl, welche dann wochenlang konstant bleibt. Da Zimtsäurejodidchlorid in äth. Lsg. leicht darstellbar ist, kommt eine Additionsunfähigkeit der Säure nicht in Frage. Die Verlangsamung der Addition ist nicht auffallend, denn eine solche wird allgemein von „negativen“ Gruppen wie CO_2H , C_6H_5 , $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, COCH_3 , COC_6H_5 verursacht, jedoch wird in der Regel in höchstens 8 Stdn. die richtige Jodzahl erreicht. — Bei mehreren Doppelbindungen ist zu unterscheiden zwischen konjugierten u. nicht konjugierten Systemen. Letztere geben gleich einzelnen Doppelbindungen in kürzester Zeit richtige Jodzahlen, während bei ersteren eine Doppelbindung direkt, die andere sehr langsam angegriffen wird u. ferner bei verschiedenen Einwagen verschiedene Werte erhalten werden, die immer höher liegen, als einer Doppelbindung entspricht. Erst bei längerer Rk.-Dauer werden die richtigen Werte gefunden. Dieses Verh. kann zur Unterscheidung von konjugierten u. nicht konjugierten Systemen dienen. Gibt man zur WIJSSchen Lsg. eine gewöhnliche ungesätt. Substanz, so hellt sich die Lsg. auf; liegt aber ein konjugiertes System vor, so wird sie durch freiwerdendes J dunkel. Vff. erklären dies damit, daß im Sinne der THIELEschen Theorie die erste Doppelbindung nur durch Cl abgesätt. wird u. die zweite dann langsam JCl addiert:



In der Tat konnten Vff. feststellen, daß das erste Additionsprod. J-frei, das zweite J-haltig ist. — Es ist Vff. jetzt auch gelungen, in der *Eläostearinsäure* 3 konjugierte Doppelbindungen nachzuweisen. Bei Zugabe der WIJSSchen Lsg. scheidet sich sofort J ab; nach $\frac{1}{2}$ Stde. werden Jodzahlen über 182, verschieden je nach der Einwage, nach ca. 6 Tagen der berechnete Wert 270 gefunden. Die von BÖESEKEN u. RAVENSWAAY (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 44. 241; C. 1925. II. 106) aufgestellte Formel wird hierdurch bestätigt. Die beiden äußeren Doppelbindungen sättigen sich schnell mit Cl ab, während die mittlere langsam reagiert.

Einen weiteren Fehler verursacht das „Zurücklaufen“ der Jodzahl durch Abspaltung von Halogen nach vollendeter Addition. Bei genügend schnellem Verlauf dieser Rk. kann kein richtiger Wert gefunden werden. *Cyclohexen* gibt zwar die richtige Jodzahl, aber kurze Zeit nach der Titrierung wird die Lsg. durch J-Abspaltung wieder blau, u. die Erscheinung kann bis fast zur Jodzahl 0 zurückverfolgt werden. *Crotonsäure* gab auch bei sehr schneller Titrierung nur ca. 270 statt 295. Ursache dieser Erscheinung sind die in der wss. Fl. enthaltenen J-Ionen. VAN DUIN (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 45. 345; C. 1926. I. 3526) hat die Rk. bei Dibromiden quantitativ untersucht; sie ist, auf die Jodidchloride übertragen, wie folgt zu formulieren:

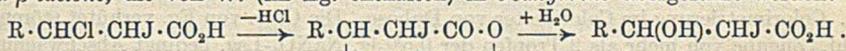


Der Umfang, in dem die Rk. eintritt, hängt außer von der Löslichkeit des Jodidchlorids von der Natur des der Doppelbindung benachbarten Liganden ab, u. zwar fanden Vff. die von VAN DUIN aufgestellte Rangordnung $\text{COCH}_3 > \text{C}_6\text{H}_5 > \text{CO}_2\text{R} > \text{CO}_2\text{H} > \text{H} > \text{Br}$ bestätigt. *Stilbenjodidchlorid* reagiert mit NaJ in Aceton momentan,

Isoeugenolbenzoatjodidchlorid langsamer, *Eugenolbenzoatjodidchlorid* sehr langsam. *Croton-* u. *Zimtsäure*, *Benzalacetone* u. *Benzalacetophenone*, die bisher keine richtigen Jodzahlen gaben, gehören auch hierher. *Stilbene* liefert nur wegen der Unlöslichkeit seines Jodidchlorids zufällig richtige Werte. Daß in allen diesen Fällen wirklich Addition eintritt, ließ sich dadurch beweisen, daß man den Überschuß der WJSSchen Lsg. mit molekulearem Ag oder HgCl fortnahm; die farblosen Filtrate gaben auf Zusatz von KJ-Lsg. starke J-Abscheidung. — Vf. haben darauf versucht, diese Rk. zur direkten Jodzahlbest. zu verwerten. Nach vollendeter Addition wurde mit HgCl entfärbt, filtriert, KJ-Lsg. zugesetzt u. nach 10 Min. titriert. Die Werte fielen jedoch zu niedrig aus, u. zwar um so niedriger, je länger die Fl. mit HgCl in Berührung blieb. Auch wurde die entfärbte Lsg. bald wieder braun usw. bis zur Jodzahl 0. Es liegt offenbar eine Gleichgewichtsrk. vor: $-\text{CHCl}\cdot\text{CHJ}- \rightleftharpoons -\text{CH}:\text{CH}- + \text{JCl}$. Diese „Umkehrung der Additionsrk.“ bedeutet eine weitere Störung bei der Jodzahlbest. Sie wird begünstigt durch dissoziierende Medien, sowohl im Dunkeln wie im Licht, während in nicht dissoziierenden Medien im Dunkeln keine, im Licht langsame J-Abspaltung eintritt. Auch scheint sich die Rk. hier anders abzuspielen, z. B. beim *Stilbenjodidchlorid* wie folgt:

$2 \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CHJ}\cdot\text{CHCl}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 \rightarrow \text{J}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CHCl}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$
 — Nach obigen Befunden ist für ungesätt. Verbb. mit „negativen“ Gruppen eine Lsg. von JCl in CCl₄ (MARSHALLSche Lsg.) der WJSSchen Lsg. vorzuziehen. Doch muß der CCl₄ von allen S-Verbb. gereinigt sein. Eine solche 1/5-n. Lsg. gibt man mit 75% Überschuß zur CCl₄-Lsg. der Substanz, entfärbt nach 15 Min., bei einer CO₂-haltigen Verb. erst nach 5 Stdn., mit 1 g HgCl oder Ag, filtriert, wäscht, gibt 20 cem 10% ig. alkoh. NaJ-Lsg. zu u. titriert nach 10 Min. mit Thiosulfat. *Benzalacetone* u. *Benzalacetophenone* gaben nach 5 Min., *Croton-* u. *Zimtsäure* nach 5 Stdn. richtige Werte. Nur die CO₂H-Gruppe verzögert die Addition.

Bei der Jodzahlbest. der *Crotonsäure* durch „Zurücklaufen“ blieb der Wert bei ca. 70 stehen, u. mit WJSScher Lsg. + HgCl wurde ein um ca. 70 zu kleiner Wert gefunden, so daß die Summe beider ungefähr den richtigen Wert ergab. Ähnliches wurde bei der *Zimtsäure* beobachtet. Es mußte also außer dem Jodidchlorid ein Prod. entstanden sein, welches nicht mehr mit KJ reagierte. Wahrscheinlich bilden sich *Jod-β-lactone*, die von W. (im Eg. enthalten) in *Jodhydrine* übergeführt werden:

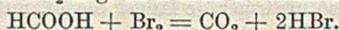


Daß Lactonbildg. möglich ist, wurde an der *Benzalpropionsäure* bewiesen, welche nach der Jodzahlbest. kein Jodidchlorid, sondern ein *Jod-γ-lactone* lieferte, u. zwar sowohl in Eg. wie in CCl₄. Für α,β-ungesätt. Säuren ist also ein Gleichgewicht zwischen Jodidchlorid u. *Jod-β-lactone* anzunehmen, welches fast ganz zugunsten des ersteren liegt, aber durch W. infolge Bldg. von *Jodhydrin* gestört wird. In der Tat lieferte *Zimtsäure* mit einer 25% W. enthaltenden WJSSchen Lsg. keinen HgCl-Wert mehr, da alles Jodidchlorid zu *Jodhydrin* umgesetzt war. INGLES Ansicht von der direkten Hydrolyse der Jodidchloride ist somit falsch. Die Abweichungen bei der üblichen Jodzahlbest. der *Croton-* u. *Zimtsäure* sind jetzt erklärlich. Durch Benutzung der MARSHALLSchen Lsg. wird diese Nebenrk. des W. aufgehoben. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 46. 158—71. Delft, Techn. Hochsch.) LINDENBAUM.

V. Zanotti, *Gehaltsbestimmung von künstlichem Vanillin des Handels auf volumetrischem Wege*. Auf die Eig. der OH-Gruppe des Vanillins, eine entsprechende Menge Alkali zu neutralisieren, gründet Vf. seine Gehaltsbest. des Vanillins. Prakt. waren zur Neutralisierung von 0,10 g synth. Vanillin 6,5 cem 1/10-n. NaOH mit Phenolphthalein als Indicator nötig, so daß also 0,1 g Vanillin synth. 0,0988 g reines Vanillin enthält. — Zum Schluß folgt eine charakterist. qualitative Rk. des Vanillins: Behandelt man eine sd. Lsg. von Vanillin mit Quecksilbernitrat, so entsteht eine veilchenblaue Färbung,

die rasch zunimmt u. einen gleichfarbigen Nd. gibt. (Boll. chim. farmac. 66. 33—34. Milano.) OTT.

F. Oberhauser und W. Hensinger, *Über die quantitative Bestimmung der Ameisensäure*. Bei der Best. von Ameisensäure nach der Permanganatmethode erweist es sich nach Vff. als günstig, der neutralisierten Lsg. ca. 10—20 ccm einer k. gesätt. Na-Acetatlg. zuzusetzen u. hernach erst die K_2MnO_4 -Lsg. bei Wasserbadtemp. zuzugeben, wodurch ein leichteres Ausflocken des MnO_2 erreicht wird. — Gut läßt sich Ameisensäure wie auch deren Salze bei Ggw. anderer reduzierender Substanzen, wie Weinsäure u. a., bei Verwendung einer Br_2 -Lsg. in n-KBr bestimmen:



Die Lsg. muß neutral oder essigsauer sein; sie wird bis zur lebhaften Gelbfärbung mit Br_2 -n-KBr versetzt, 15 Min. stehen gelassen, überschüssige 0,1-n. arsenige Säure hinzugegeben, angesäuert u. unter Zugabe von Indigocarmin-Styphninsäure als Indicator mit Br_2 austitriert. Überschüssige HBr wirkt stark verzögernd auf den quantitativen Umsatz. Besondere Verss. zeigen, daß beim Zugeben von Mineralsäuren die Oxydation schneller abnimmt, als die Konz. der Säure steigt. — Auf glatte Weise läßt sich auch die HCOOH-Best. über Kalomel ausführen. Dazu wird die zu untersuchende Lsg. mit mindestens dem 1,5-fachen der vorhandenen HCOOH-Menge an Sublimatlg. u. dann tropfenweise mit NaOH versetzt, bis die ganze Lsg. von etwas kolloidalem HgO opalesciert. Die Sublimatkonz. muß mindestens 0,5% betragen. Nach Zugabe von 10 ccm gesätt. Na-Acetatlg. wird 2 Stdn. auf dem kochenden Wasserbade stehen gelassen, bei Ggw. störender reduzierender Substanzen der Nd. abfiltriert, in eine Stöpselflasche gespült, mit HCl angesäuert, überschüssige Br_2 -Lsg. zugegeben u. in üblicher Weise zurückeritriert. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 160. 366—72. München, Techn. Hochsch.) ULMANN.

D. Zuwerkalow, *Zur Frage der Tyrosinbestimmung mit Hilfe der Millonschen Reaktion*. Zur Best. des Tyrosins im nicht hydrolysierten Eiweiß gibt man zu 1 ccm der Eiweißlg. — 1%ig. Lsg. von Casein, Eialbumin, Pepton Witte oder Globulin in 5%ig. NaOH — 3 ccm Eg. 2 ccm 10%ig. $HgSO_4$ in 5%ig. H_2SO_4 u. 1 Tropfen 0,5%ig. $NaNO_2$ -Lsg. u. erhitzt über freier Flamme bis zum beginnenden Kochen. Als Standard behandelt man eine 0,04%ig. Tyrosinlg. in gleicher Weise wie die Eiweißlg. Colorimetrierung im Colorimeter von Dubosq. Die Ggw. von Eg. verhütet störende Ndd. Zugabe von mehr als 2 Tropfen der 0,5%ig. $NaNO_2$ -Lsg. bedingt Abschwächung der Rotfärbung. Diese erreicht ihr Maximum beim Abkühlen der Lsg. nach 15—20 Min. Die Färbung bleibt 2—3 Stdn. konstant, verblaßt beim reinen Tyrosin nach 4 Stdn. hält sich aber bei Eiweißlgg. mehrere Tage unverändert. Der Tyrosingehalt ergab sich nach dieser Methode bei Casein zu 6,8—7,2, Edestin 4,8—5,0, Eialbumin 4,2—4,8, Pepton Witte 6,4—6,6%. (Ztschr. physiol. Chem. 163. 185—92.) GUGGENHEIM.

André Bonot und Théophile Cahn, *Die Bestimmung des Arginins in reinen Proteiden und Geweben nach der modifizierten Methode von Jansen*. Arginin wird mit Arginase (in der Acetonfällung von Hundeleber) gespalten u. der Harnstoff nach Fällung mit Xanthidrol als *Dixanthylharnstoff* zur Wägung gebracht. Der Faktor 0,414 ergibt das Arginingewicht. — Im einzelnen verfährt man folgend: 3 g trocknes, extrahiertes u. entfettetes Gewebe bzw. 3 g reines Proteid werden 48 Stdn. mit 60 ccm 20%ig. HCl hydrolysiert, die Fl. im Vakuum zur Trockne eingengt, mit w. W. aufgenommen, mit 0,5 g Tierkohle entfärbt, wieder im Vakuum eingetrocknet, auf 250 ccm verdünnt u. mit Na_2CO_3 auf $pH = 9,9$ gebracht. Nach 72-std. Einw. der Arginase bei 37° wird mit Essigsäure neutralisiert, filtriert, unterhalb 70° eingengt, der Rückstand mit 70%ig. Essigsäure aufgenommen, Eiweißspuren (aus dem Arginasepräparat) entfernt u. der Harnstoff mit überschüssiger 10%ig. Xanthidrolsg. in Methylalkohol gefällt. Nach 10 Stdn. wird der Nd. mit wenig mit Xanthylharnstoff

gesätt. Methylalkohol gewaschen, bei 100° getrocknet u. gewogen. Fehlergenauigkeit 2%. (Compt. rend. Acad. Sciences 184. 246—47.) LOHMANN.

Josef Bicskei, *Über die Bestimmung von Cyaniden und Rhodaniden*. (Vgl. S. 2223.) *Cyanide* u. *Rhodanide* werden in stark alkal. Lsg. durch NaOCl-Lsg. augenblicklich oxydiert, worauf sich eine quantitative Best.-Methode gründen läßt. Ein abgemessenes Vol. einer Cyanid- bzw. Rhodanidlsg. wird mit 5—10 ccm n. NaOH versetzt u. ein Überschuß von $\frac{1}{10}$ -n. NaOCl-Lsg., welche jodometr. auf eine $\frac{1}{10}$ -n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. eingestellt ist, hinzugegeben. Darauf wird mit 1—2 g KJ versetzt, mit verd. HCl angesäuert u. das ausgeschiedene J sofort mit $\frac{1}{10}$ -n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ titriert. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 160. 271—72. Budapest, Univ.) ULMANN.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

M. J. Shear, *Eine Farbenreaktion auf Vitamin D*. HCl-Anilidlsg., bestehend aus 1 Teil konz. HCl u. 15 Teilen Anilin gibt mit gleichen Teilen Lebertran, bestrahlten Pflanzenölen u. bestrahltem *Cholesterin* Rotfärbung. Die Rk. bleibt auch nach Kochen u. Oxydation positiv. Sie erscheint dem Vf. für den Faktor D spezif. (Proc. of the soc. f. exp. biol. a. med. 23. 546—49. 1926; Ber. ges. Physiol. 38. 529. Brooklyn, HARRY CAPLIN *pediatr. res. labor., Jewish hosp. Ref. GYÖRGY.*) JOËL.

A. N. Adoff, *Die Methoden zur Bestimmung der Proteasen hinsichtlich des pH-Optimums*. Bei der *Proteasebest.* nach GROSS weicht das Milieu vom pH-Optimum des *Pepsins* wie auch des *Cäseins* ab. Best. der β -Proteasen mit durch *Diphenylrosanilin* gefärbtem Fibrin in Gw. von HCl der Stärke 30 vollzieht sich unter günstigsten Bedingungen. Best. der α -Proteasen nach METT u. FULD u. die der β -Proteasen nach GROSS u. ROBERTSON arbeiten bei entsprechender Darst. des Proteins in nahezu optimalem Milieu. (XII. Intern. Physiologenkongreß in Stockholm 1926. 4—5; Ber. ges. Physiol. 38. 604. Ref. FELIX.) JOËL.

J. J. Pfiffner und **V. C. Myers**, *Die colorimetrische Bestimmung von Methylguanidin in biologischen Flüssigkeiten*. Vorläuf. Mitt. 6 g Nitroprussidnatrium u. 8,5 g Ferrocyanatium werden in 100 ccm W. gel. 15—20 Min. vor Gebrauch wird ein Teil der Lsg. mit 10%ig. NaOH u. 2 Teilen 3%ig. H_2O_2 gemischt. 1 ccm dieses Reagens kommen auf 4 ccm der unbekanntes *Guanididlsg.* Vergleich in einem Colorimeter gegen Standardlsg. — Bei Best. des *Methylguanidins* im Blut verfahren die Vff. folgendermaßen: 10 ccm Blut werden mit Urease u. Phosphatpuffer $\frac{1}{2}$ Stde. bei 50° behandelt u. nach FOLIN-WU gefällt. Nach Zugabe 1%ig. Sodalslg. zum Filtrat Eindampfung zur Trockne, Aufnahmen mit 4 ccm W. u. colorimetr. Best. — Ablesung nach 10 Min. Bei chron Nephritis ergaben sich im Blut 10 mg-%, im Normalblut < 0,2 mg-%. (Proc. of the soc. f. exp. biol. a. med. 23. 830—32. 1926; Ber. ges. Physiol. 38. 494—95. Jowa city, Biochem. laborat., state univ. of Jowa. Ref. BARKAN.) JOËL.

J. Frejka und **K. Všetečka**, *Ein Beitrag zur quantitativen Bestimmung der Milchsäure. Eine Mikromethode zur Bestimmung derselben im Blut*. Nach Kritik anderer Methoden wird von den Vff. folgende empfohlen. Für Harn: Fällung mittels Phosphorwolframsäure, Säureüberschuß durch gesätt. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ entfernt, Entfernung von Ba durch h. gesätt. Na_2SO_4 . Einengung im Wasserbad, Ansäuerung mit 60% P_2O_5 u. nach Zugabe von trockenem Na_2SO_4 u. Sand 30 Stdn. Ätherextraktion. Mit der durch Soda neutralisierten wss. Lsg. wird nach BELLET weiter gearbeitet, wobei die angewandten 60 ccm ammoniakal. Ag-Lsg. 105,71 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Rhodanid entsprachen. Blut: 10 ccm mit 10 ccm W. verd. u. mit 8 ccm frisch hergestellter Mercurinitratlsg. gefällt (22 g HgO in 40 ccm W. suspendiert u. unter Rühren HNO_3 bis zur Lsg. zugegeben). Nach 5 Min. wird Na abfiltriert, gewaschen u. Hg-Überschuß mit 37% KOH gefällt. Neutralisierung des Filtrats mit HCl, Filtrieren, Waschen, Einengen. Rest wird mit 1,5 ccm 60%ig. PO_4H_3 angesäuert, mit wasserfreiem Na_2SO_4 gesätt.,

mit Sand verrieben u. mit Äther extrahiert. Nach Wiederherstellung des ursprünglichen Gewichts Zusatz von schwach ammoniakal. W. u. Befreiung von Äther. Rest wird mit W. auf 50 ccm verd., ca. 30 ccm abdestilliert, die Fl. mit H_2SO_4 angesäuert, u. die *Milchsäure* mit $\frac{1}{10}$ -n. $KMnO_4$ nach BELLET bestimmt. (Spisy vydávané přírodovědeckou fakultou Masarykovy univ. 1925. 1—25 [tschech.]; Ber. ges. Physiol. 38. 555—56. Ref. HYKES.)

JOËL.

Ernst Komm, *Einfache Methoden zur quantitativen Bestimmung von Blut- und Harnbestandteilen*. Kurze Beschreibung der ABDERHALDEN-FODOR-Methode oder Reststickstoff- bzw. N-Best., der AMBARD-Methode für Harnstoffbest. (Zers. mit Br-Lauge, volumetr. Best. des N) u. der KOMMSchen Methode für Blutzuckerbest. (Ztschr. angew. Ch. 38. 1094; C. 1926. I. 184.) (Pharmaz. Zentralhalle 67. 727—30. 1926. Dresden, Weißer Hirsch.)

HARMS.

P. Manicke und **H. Lauth**, *Beitrag zur quantitativen toxikologischen Bestimmung des Zinns*. Da das Sn von nicht zerstörter organ. Substanz durch Adsorption zurückgehalten wird, gelingt es nicht, es quantitativ in der Lsg. wieder abzuschcheiden, wenn die organ. Substanz nach den üblichen Methoden ($KClO_3 + HCl$ u. a.) zerstört worden ist. Vff. empfehlen, die Mineralisierung der organ. Substanz durch Zusatz von Perhydrol zu vervollkommen, da sie auf diese Art das Sn quantitativ zurückgewonnen haben. Bei kleineren Mengen organ. Materials ist die Verkohlung mit konz. H_2SO_4 u. darauffolgende Zerstörung mit Perhydrol vorzuziehen, während bei größeren Substanzmengen ein weiterer Zusatz von rauchender HNO_3 erforderlich ist. (Pharmaz. Zentralhalle 68. 161—63. Leipzig, Univ.)

L. JOSEPHY.

Seiichi Ishikawa, *Über eine neue Methode der Leberfunktionsprüfung*. Die nach Eingabe von *Santonin* folgende Rotfärbung des Urins auf Alkalizusatz kommt im Tiervers. nach Darreichung von Lebergiften (P , $CHCl_3$, CCl_4 , *Salvarsan*) verspätet zustande. Die Verzögerung ist auch bei menschlichen Leberkrankheiten zu beobachten. (Journ. of oriental. med. 5. 22—23. 1926; Ber. ges. Physiol. 38. 531. Mukden, Med. Klin., Univ. Ref. LEPEHNE.)

JOËL.

Ernst Komm, *Beitrag zur Nachweismethodik der Abderhaldenschen Reaktion*. II. *Ergebnisse mit dem Alkoholenteiweißungsverfahren*. (I. vgl. Ztschr. physiol. Chem. 154. 107; C. 1926. II. 604.) Bei der Prüfung desselben Serums auf spezif. Abbaufähigkeit mit Hilfe des Dialysierverf. der N-Best. nach Enteiweißung mittels Wolframsäure u. nach dem A.-Enteiweißungsverf. gaben die ersten beiden Methoden eine befriedigende Übereinstimmung. Bei der A.-Enteiweißung zeigten jedoch 31 von 34 Bestst. erhebliche Abweichungen. Dieses Verf. eignet sich daher nicht zur Durchführung der ABDERHALDENSchen Serumrk. Auch CH_3OH z. $(CH_3)_2CHOH$ erwiesen sich unbrauchbar. (Ztschr. physiol. Chem. 163. 298—305. Dresden, Weißer Hirsch.)

P. Manicke und **H. Lauth**, *Beitrag zur Ausführung der Mikrosublimation im D.A.-B. VI*. Bei Ausführung der Mikrosublimation nach der im D. A. B. VI. gegebenen Vorschrift erhielten Vff. unter Einhaltung der vom Arzneibuch angegebenen Maße nach der geforderten Zeit in keinem Falle ein Sublimat. Auf Grund zahlreicher Verss. wurde für jede Droge eine besondere Vorschrift zur Ausführung der Mikrosublimation ausgearbeitet u. die jeweiligen Versuchsbedingungen (Abstand des Objektträgers von der Heizflamme u. Dauer der Einw. der Heizquelle) in einer Tabelle zusammengestellt. Es wurde die Mikrosublimation bei sämtlichen Drogen ausgeführt, für die das D. A. B. VI eine solche fordert. (Pharmaz. Zentralhalle 68. 113—16. Leipzig, Univ.)

L. JOSEPHY.

C. van Zyp, *Mikrochemische Beiträge betreffend Santonin und Herapathit*. Ein Sublimat von *Santonin*, mit wenig W. bedeckt, löst sich k., wenn man Stoßen u. Kratzen vermeidet, während die kristallin. Modifikation in W. wl. ist. Durch Stoßen oder Impfen entstehen bald schöne rechteckige Prismen oder Platten. Für mikrochem. Rkk. sind besonders Ca- u. Sr-Acetat geeignet: Direkt oder nach Eintrocknen in wss. Na-San-

toninat Nadeln in Sternform, ähnlich mit Co-Acetat, mit CdSO_4 Nd.. an dessen Rande leicht verfilzende Nadeln, ähnlich Pb-Acetat. Zur Lsg. des Sublimates von Santonin ist W. am geeignetsten. Zur Darst. des K-Salzes dient 20%ig. wss. KOH, Verdampfen zur Trockne, Anhauchen der roten Flecken: kleine rotgefärbte ölige Tropfen. Beim Eintrocknen des Sublimates mit sehr verd. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ lange besenförmige Nadeln. Schiebt man ferner einige Santoninkristalle in ein Tröpfchen HJ (1,70), so entstehen kleine Krystalle, bei Kratzen oder Stoßen rechteckige Prismen u. Quadrate, stark polarisierend u. dichroit. (ungefärbt-dunkelbraun), bisweilen auch beiderseits zugespitzte u. sternförmig gruppierte Nadeln. — Zur *Herapathit*rk. sind *Chinin*, H_2SO_4 , HJ u. J_2 nötig: Auf ein Deckglas bringt man ein Tröpfchen W., mit einer Spur 4-n. H_2SO_4 , sehr wenig Chininsalz u. bringt den möglichst weit ausgebreiteten Tropfen in hängender Form über sehr wenig J_2 -haltige HJ (1,70 nach ZEISEL), mkr. vom Rande her dünne Plättchen, bei Drehung des Polarisors abwechselnd farblos u. braunviolett. Bei Ggw. von *Cinchonidin* (< 2 Teile) entsteht zuerst körniger Nd., beim Eintrocknen Herapathitkrystalle. Trocknet man den Tropfen, wenn die Krystalle nicht mehr zunehmen, bei sehr mäßiger Wärme ein, so bleibt ein gelber Firnis, der k. nach Beatmen u. sofortigem umgekehrtem Auflegen auf ein hohles Objektglas mkr. die Bldg. von carminroten Krystallen, Quadraten u. rechteckigen Prismen, dichroit., erkennen läßt. (Pharmac. Weekbl. 64. 278—84.) GROSZELD.

W. Peyer, *Kurzer Bericht über das neue Arzneibuch*. (Jahresbericht d. CAESAR & LORETZ A.-G. in Halle a. S. 1926. 75—100. Sep.) L. JOSEPHY.

Aldo Patta, *Neue kurze Beobachtungen über den „Index D. M.“ durch die chemische Untersuchung des Arsenobenzols*. — Entgegnung auf Arbeiten von DE MYTTENHAWE (Boll. chim. farmac. 64. 641; C. 1926. I. 1604) über die Frage, ob aus einer Lsg. von Arsenobenzol das As in organ. oder anorgan. Verb. gefällt wird. (Boll. chim. farmac. 66. 65—67. Pavia, Univ.) OTT.

L. W. Rowe, *Die colorimetrische Bestimmung von Strophanthus*. Vf. bestimmt verschiedene Strophanthuspräparate nach der colorimetr. Pikrinsäuremethode u. erhält Resultate, die mit den nach der Froschmethode erhaltenen weitgehend übereinstimmen. Als Standardlsgg. eignen sich am besten U. S. P. Ouabain 1:25000 oder Strophanthustinktur U. S. P. X in der Verdünnung 1:140. Zur genauen Prüfung der Methode wurden Präparate, die nach beiden Methoden bestimmt worden waren, verdünnt u. noch einmal bestimmt; die Resultate waren wieder übereinstimmend. Die Farbmethode ist also zur Best. der Wirksamkeit der Strophanthuspräparate sehr geeignet, u. die Lsgg. brauchen nicht erst einer Reinigung unterworfen zu werden. Während bei den Strophanthuspräparaten die Farbentw. stets proportional der physiol. Wirksamkeit ist, ist dieses bei anderen vom Vf. untersuchten Präparaten (Scilla, Convallaria u. Veratrum) nicht der Fall. Die colorimetr. Methode ist also bei diesen Präparaten nicht anzuwenden. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 16. 113—15.) L. JOSEPHY.

W. R. Bond, *Die biologische Standardisierung von Digitalis auf Grund der Beziehung des M. L. D. zum Herzgewicht*. In zahlreichen Verss. an Katzen stellt Vf. fest, daß nicht das Gesamtkörpergewicht bei der physiol. Best. von Drogen in Betracht kommt, sondern das Herzgewicht. Er zeigt an Beispielen mit Digitalis, daß die gleiche Menge bei Katzen von verschiedenem Gewicht zum Tode führt. Wird also bei der Methode von HATCHER u. BRODY (vgl. Journ. Amer. pharmac. Assoc. 82. 360 [1910]) die Maximaldosis nach dem Herzgewicht berechnet, so wird der Fehler, der sich aus der individuellen Verschiedenheit der Tiere ergibt, gewaltig verringert. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 16. 137—40.) L. JOSEPHY.

Bernard Salkin, *Analyse organischer Silberverbindungen*. Zur Best. des Ag in organ. Verbb. empfiehlt Vf. die von LEHMANN (vgl. Apoth.-Ztg. 27. 545 [1912]) zur Best. des As in Salvarsan angewendete Methode. Sie ist besonders geeignet zur Best. des schwachen u. stärkeren Argentum proteinicum u. hat den Vorteil, daß bei

der volumetr. Best. die Analyse nur in einem einzigen Gefäß ausgeführt zu werden braucht. Es sind ferner bei der gravimetr. Best. zum Schluß keine störenden Elemente zu entfernen. Vf. gibt eine genaue Beschreibung der Methode für Argentum proteicum. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 16. 140.) L. JOSEPHY.

W. Peyer, *Ergänzung zur Vorschriftensammlung nach G. Fromme*. Die Ergänzung zur Vorschriftensammlung nach FROMME betrifft: Aloe, u. zwar die Best. der Emodine nach BORNTRÄGER u. der Pharmacopoea Svenska, X. Ed. Ferner Succus Liquiritiae u. seine Prüfung auf Feuchtigkeit, Mineralstoffgehalt, Schwermetalle, Extraktgehalt, wasserunl., alkoholunl. Rückstand, u. Glycyrrhizinbest. Sie betrifft außerdem gepulverten Traganth u. seine Prüfung auf Gummi arabicum, Asche u. ind. Traganth. (Jahresbericht d. CAESAR & LORETZ A.-G. in Halle a. S. 1925. 275—80. Sep.) L. JOS.

W. Peyer, *Über den Aschegehalt der Drogen und seine Bestimmung*. (Vgl. Jahresbericht d. CAESAR & LORETZ A.-G. 1924. 133; C. 1925. I. 1113.) In verschiedenen Bearbeitungsformen wurden Drogen systemat. auf ihren Mineralstoff- u. Sandgehalt geprüft u. die Ergebnisse in Tabellen mitgeteilt. (Jahresbericht d. CAESAR & LORETZ A.-G. in Halle a. S. 1925. 121—34. 1926. 101—09. Sep.) L. JOSEPHY.

Metallbank und Metallurgische Ges. Akt.-Ges. und Friedrich Dessauer, Frankfurt a. M., *Stoffanalyse mittels Strahlung in einer Ionenkammer*, 1. dad. gek., daß der zu untersuchende, sich nicht in festem Aggregatzustande befindende Körper in einen solchen veränderten physikal. Zustand gebracht wird, daß er der Strahlenanalyse in einer Ionenkammer zugänglich gemacht werden kann. — 2. dad. gek., daß ein fl. oder plast. Stoff eingedampft u. sein Nd. der Analyse unterworfen wird. — 3. dad. gek., daß der Stoff zum Gefrieren gebracht wird. — Von dem zu untersuchenden Stoff kann auch ein Anstrich oder Überzug hergestellt werden. (D. R. P. 441 914 Kl. 21 g vom 6/8. 1925, ausg. 14/3. 1927.) KÜHLING.

Tintometer Ltd. und F. E. Lovibond, Salisbury, *Farbenprüfer*. Auf einer horizontal angeordneten Führungsplatte ist verschiebbar ein Schrohr u. im Winkel von 45° zur Platte eine auswechselbare Scheibe angebracht, welche mit einem weißen Pulver von z. B. CaSO₄ u. darüber liegender Glasplatte von bestimmter Farbe u. Dicke belegt ist. Diese wird von einer seitlich darüber befindlichen Glühlampe so beleuchtet, daß sie nicht in das Auge des Beobachters reflektiert. (E. P. 263 924 vom 3/10. 1925, ausg. 3/2. 1927.) KÜHLING.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

St. Reiner, *Über die Wiedergewinnung von Dämpfen aus Luft und Gas*. Vf. schildert die verschiedenen Verff. zur Wiedergewinnung von flüchtigen Lösungsm. aus Gas u. Luft. (Kautschuk 1927. 31—34. 77—81. Duisburg.) EVERS.

Georg Weißenberger, *Über die Wiedergewinnung flüchtiger Stoffe in der Kautschukindustrie*. Vf. schildert an zwei Beispielen, wie bei App. die verdunstenden Lösungsm. wiedergewonnen werden können u. geht dann insbesondere auf die „chem. Waschmethoden“ ein. (Kautschuk 1927. 82—84. 110—11. Berlin.) EVERS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Eugen Spanier**, Tiefenort a. d. Werra b. Eisenach), *Verfahren zum Lösen oder Auslaugen von hocherhitzten oder glühenden Massen*, dad. gek., daß man diese zwecks Ausnutzung der in ihnen enthaltenen Wärme unter gleichzeitiger Vermeidung der Explosionsgefahr in an sich bekannter Weise in Gefäße mit Doppelboden u. Siebeinlagen bringt u. das Lösungsm. von unten her Zutreten läßt. (D. R. P. 441 612 Kl. 12 c vom 24/5. 1921, ausg. 10/3. 1927.) KAUSCH.

Gesellschaft für Physikalisch-Chemische Untersuchungen, Zürich, *Lösen wasserunlöslicher Stoffe* wie Campher unter Verwendung der Lösungsm. (A. u. Olein-säure) in Mengen, die keine Wirkungen haben, die unerwünscht sind oder diejenigen des zu lösenden Stoffes vermindern. (Schwz. P. 117 768 vom 5/2. 1925, ausg. 1/12. 1926.) KAUSCH.

John C. Mac Lachlan, Chicago, *Apparat zum Zerstäuben von Flüssigkeit*. Der App. besteht aus einem Behälter mit Vorr. zum zentrifugalen Einstäuben in den Behälter u. Vorr. zum Entgegenführen von überhitztem Dampf. (Can. P. 264 406 vom 24/8. 1925, ausg. 21/9. 1926.) KAUSCH.

John Mc Gougan und **John Hunter**, England, *Herstellung von Lösungen, Gemischen oder Emulsionen*. Zu dem Ref. nach E. P. 257 704; C. 1927. I. 333 ist nachzutragen, daß sich das Verf. insbesondere zur Herst. von Lsgg. oder Emulsionen von *koaguliertem Eigelb* u. W., *Bleiweiß* u. Öl, *Butter, Fett* oder *Milchpulver* u. W. eignet. (F. P. 618 217 vom 29/6. 1926, ausg. 5/3. 1927. E. Prior. 4/7. 1925.) KAUSCH.

Woldemar Koval, Frankreich, *Entfernung fester Körper und besonders schwerer Gase aus Gasen* mittels einer Zentrifugentrommel mit Platten. (F. P. 617 758 vom 18/6. 1926, ausg. 25/2. 1927.) KAUSCH.

Thomas William Stainer Hutchins, Davenham, England, und **James Swinburne**, London, *Vorrichtung zum Abscheiden fester Bestandteile aus Gasen oder Flüssigkeiten*, bei welcher in einem Gehäuse zwei drehbare konzentrische Trommeln u. ein Sauggebläse vorgesehen sind, dad. gek., daß die äußere Trommel auf ihrem ganzen Umfang mit kleinen, dicht nebeneinanderliegenden Durchbrechungen u. die innere auf der gleichen Welle befestigte Trommel mit Löchern oder Schlitzen versehen ist, deren Querschnitt in Richtung nach dem Gebläse hin abnimmt. (D. R. P. 441 857 Kl. 12 e vom 15/2. 1925, ausg. 16/3. 1927. E. Prior. 11/3. 1924.) KAUSCH.

Metallbank und Metallurgische Gesellschaft A. G., Frankfurt a. M., *Einrichtung zur elektrischen Abscheidung und Niederschlagung von Schwefelkörpern aus Gasen und nichtleitenden Flüssigkeiten*, gek. durch unsymmetr. Anordnung langgestreckter Ausströmer mit unsymmetr. Querschnitt zwischen benachbarten Niederschlags-elektroden. Weitere 2 Ansprüche kennzeichnen Ausführungsformen der Einrichtung. (D. R. P. 441 912 Kl. 12 e vom 29/4. 1925, ausg. 15/3. 1927.) KAUSCH.

J. H. Dine und **C. H. Billington**, Birmingham, *Reinigen und Trennen von Flüssigkeiten* von Luft, Gasen oder Dampf. Man verwendet einen App., bei dem die Fl. zwischen konzent. Wänden oder Platten, die Ausbeulungen zeigen, strömt. (E. P. 264 896 vom 14/10. 1925, ausg. 24/2. 1927.) KAUSCH.

Carl Still, Deutschland, *Entfernung von Schwefelwasserstoff aus Gasen*. Man verwendet als Waschl. für die Gase ein wss. Suspension von Hydroxyden oder Carbonaten des Fe^{II} oder Fe^{III}, die mittels Luft regeneriert wird, höchstens 2% Fe enthält u. im geschlossenen Kreislauf zirkuliert, bis sich elementarer S angehäuft hat in einer Menge, die 5-mal oder mehr die der Fl. ist. (F. P. 618 348 vom 10/6. 1926, ausg. 7/3. 1927. Belg. Prior. 25/5. 1926.) KAUSCH.

Stanley E. Elkin, Montreal, Quebec, Canada, übert. von: **Pierre Evan Haynes**, East Aurora, N. Y., *Kohlendioxyd*. Man verbrennt Kohle mit reinem O₂, regelt die Temp. durch Zusatz von festem Carbonat, kühlt die erhaltenen alsdann hochkomprimierten Gase, verflüssigt das CO₂ u. läßt den nicht verflüssigten Anteil der Gase zur Erzeugung von Kälte expandieren. (Can. P. 264 697 vom 14/9. 1925, ausg. 28/9. 1926.) KAUSCH.

Canadian Westinghouse Co., Ltd., Hamilton, Ontario, Canada, übert. von: **Leland H. Hill**, Swissvale, Pensylvan., *Entwässerungsvorrichtung* für Gase, bestehend aus einem Behälter einer Gaszuleitung im Innern, einem Gefäß, das einen chem. Stoff enthält u. durch das Gasrohr geführt wird, u. Vorr. zur Feststellung der

Stellung des Gefäßes in dem Behälter. (Can. P. 264 804 vom 8/10. 1925, ausg. 5/10. 1926.) KAUSCH.

Aktieselskapet Krystal, Norwegen, *Krystallisations- oder Löseapparate, in denen die auskrystallisierenden Krystalle oder zu lösenden Körner suspendiert in der Behandlungsflüssigkeit gehalten werden.* (F. P. 617 399 vom 10/6. 1926, ausg. 18/2. 1927.) KAUSCH.

Emile Rousseau, Paris, *Durchführung biochemischer Prozesse unter Benutzung von Strahlen der Lichtenergie.* (D. R. P. 441 950 Kl. 12 g vom 13/12. 1924, ausg. 14/3. 1927. F. Prior. 17/12. 1923. — C. 1926. I. 3267.) KAUSCH.

Chamberlain-Haber Chemical Co., Cleveland, Ohio. übert. von: **Henry J. Haber**, Cleveland, *Mittel zum Öffnen verstopfter Pfeifen, Röhre usw.*, bestehend aus einem Gemisch von NaOH u. *p*-Dichlorbenzol. (A. P. 1 618 376 vom 15/12. 1919, ausg. 22/2. 1927.) KAUSCH.

Paul Baud, Chimie industrielle. 2° edit. refundue. Paris: Masson et Cie. 1927. (1022 S.) Br.: 100 fr.

Ernest Ludlow Bogart and **Charles E. Landon**, *Modern industry.* New York: Longmans 1927. (603 S.) 8°. \$ 3.75.

Kolloidchemische Technologie. Hrsg. von **Raphael Eduard Liesegang.** Lfg. 8. (S. 561 bis 640). Dresden: Th. Steinkopff 1927. 4°. Subskr.-Pr. M. 5.—.

Kolloidchemische Technologie. Hrsg. von **Raphael Eduard Liesegang.** Lfg. 9. (S. 641 bis 720). Dresden: Th. Steinkopff 1927. 4°. Subskr.-Pr. M. 5.—.

III. Elektrotechnik.

G. E. Evréinoff und **S. Y. Tely**, *Der elektrische Ofen mit drehendem Lichtbogen.* Die früheren Verss., einen solchen Ofen zu benutzen, versagten, da der Lichtbogen nicht gleichmäßig blieb, was darauf zurückzuführen war, daß die Erfinder das fundamentale Prinzip der Theorie der Lichtbögen verletzten, das eine gleichmäßig hohe Temp. des Kathodenkraters fordert. Bei den früheren Verss. änderte sich der Kathodenkrater, indem er gleichmäßig der ringförmigen Oberfläche der Hohllektrode folgte. Bei den neuen Öfen liegt eine Spule im Mauerwerk des Ofens, die ein magnet. Feld hervorruft u. dadurch den Lichtbogen zum Drehen bringt. Der Vorteil des drehenden Lichtbogens liegt darin, daß er ein größeres Vol. u. Oberfläche hat, die die Hitze besser ausstrahlt u. den Hauptfehler des ruhenden Lichtbogens vermeidet, man erkennt die überschüssige Wärmekonz. Außerdem kann man längere Lichtbögen u. dementsprechend eine höhere Spannung (bis 220 V u. darüber) anwenden. Der Ofen arbeitet mit einem viel geringeren Widerstandsballast u. eine automat. Regulierung der Elektroden ist vollkommen überflüssig. Man kann die spezif. Leistung des Ofens (*kw/t*) bedeutend erhöhen u. durch die gute Wärmeübertragung wird die Chargenzeit u. der Energieverbrauch je Einheit des Materials vermindert. Einige Abbildungen, Schaltskizzen u. schemat. Zeichnungen ergänzen die Arbeit. (Rev. Métallurgie 24. 57—63. Jekaterinoslaw.) WILKE.

W. Fehse, *Wolframspiralöfen für sehr hohe Temperaturen.* Die Füllmasse selbst wird als Heizrohr verwendet. Auf der äußersten Spitze des Gewindes eines Stabes mit Schraube aus Al wird eine Kerbe eingedreht, in diese Kerbe die Heizspirale gelegt u. um das Ganze Füllmasse gestampft. Nach dem Einstampfen wird die massive Schraube herausgedreht u. die Heizspirale bleibt durch den eigenen Drall so in der Füllmasse liegen, daß Spirale u. Ofenmasse je für sich sich ausdehnen können u. die Spirale nicht durchsackt. Als Füllmasse wurden über 2000° geglühtes Zirkonoxyd u. geschmolzenes Al₂O₃ (Korafin) benutzt. Brennt der W-Draht durch, so wird das Oxyd herausgenommen, von Draht- u. Schlackenresten gereinigt u. wieder verwandt. (Ztschr. techn. Physik 8. 119—22. Studiengesellschaft f. elektr. Beleuchtung, Osramkonzern.) WILKE.

A. Bürklin, *Die mechanische Sicherheit von Freileitungen aus Aluminium und Stahlaluminium*. Es wurden Al-, Cu-, Bronze- u. Stahl-Al-Leitungen bei verschiedenen Spannweiten untersucht. Al-Leitungen, die nach den Vorschriften des VDE. verlegt sind, sind unter n. klimat. Verhältnissen allen Belastungen gewachsen. Bei besonderen Ansprüchen sind Stahlaluminiumleitungen (Al-Leitungen mit Kerndrähten oder Kerndrahtseilen) als Leitungsbaustoff, der auch diesen besonderen Anforderungen genügt, zu benutzen. Unter den gleichen Voraussetzungen sind die Durchhänge der Stahl-Al-Leitungen um etwa $\frac{1}{3}$ kleiner als die Durchhänge der entsprechenden Cu-Leitungen. (Elektrotechn. Ztschr. 48. 355. Charlottenburg.) WILKE.

Umberto Pomilio, *Über Elektroden aus künstlichem Graphit*. Berichtigung zu C. 1925. II. 228. Die Imprägnierung mit Naphthalin u. Chlornaphthalin erwies sich als vorteilhaft, die mit Leinöl als nachteilig u. nicht umgekehrt, wie irrtümlich im ersten Ref. mitgeteilt. (Giorn. Chim. ind. appl. 7. 63—77. 1925.) GRIMME.

G. Ribaud und **S. Nikitine**, *Beitrag zur Kenntnis der Temperaturverteilung längs eines glühenden, im Vakuum elektrisch erhitzten Wolframsfadens*. In die Formel WORTHINGS (Physical Rev. 4. 524; vgl. auch FORSYTHE u. WORTHING, Astrophysical Journ. 61. 146; C. 1925. II. 966), die für jede Stelle des Fadens bei Temperaturgleichgewicht die Gleichheit der durch den Strom u. durch Wärmeleitung zugeführten u. der durch Strahlung abgegebenen Energie behauptet, werden Korrekturen angebracht u. zwar die auf die Veränderung des Wärmeleitvermögens mit der Temp. u. die auf die Temperaturveränderlichkeit des Quotienten „Strahlungsintensität: Temp.“. Die erhaltenen Formeln (für lange u. kurze Fäden) wurden durch (in der vorliegenden Mitteilung nur kurz skizzierte) Verss. bestätigt. (Ann. Physique [10] 7. 5—34. Straßburg, Inst. de Physique.) BIKERMAN.

Siegmond Strauss, *Das Mekapion, ein neuer Röntgendosiszähler mit Selbstkontrolle*. Die period. erfolgende Aufladung des Gitters einer Verstärkerröhre ermöglicht durch die Zählung der Aufladeintervalle eine bequeme u. sichere Messung der verabreichten Röntgenstrahlendosis. Das beschriebene Instrument „Mekapion“ zeigt verlässlich u. ziffernmäßig die jeweilige Intensität sowie, wieviel von der vorher eingestellten Dosis abgelaufen ist, an u. signalisiert die erreichte Gesamtdosis. (Ztschr. techn. Physik 7. 577—82. 1926.) LESZYNSKI.

R. Nelkenbrecher, *Die Thoriumröhren*. Die Vorzüge der beim Betrieb der Rundfunkempfänger benutzten Th-Röhren, deren Glühfaden aus einer Legierung von W u. ThO₂ besteht, sind der geringe Stromverbrauch beim Heizen u. die Möglichkeit, die Röhren zu regenerieren. Das beim Regenerieren zu benutzende Verf. u. die dabei zu beobachtenden Vorsichtsmaßregeln werden eingehend geschildert. (Ztschr. physikal. chem. Unterr. 40. 77—80. Salzwedel.) BÖTTGER.

E. D. Adrian, *Capillarelektrometer mit Verstärker*. Durch 3-Röhrenverstärker u. Widerstandskoppelung konnte die Empfindlichkeit eines Capillarelektrometers 1800-fach verstärkt werden. Dadurch läßt sich ohne Verzerrung der Nervenaktionsstromkurven rasch Potentialwechsel von 0,01 MV. innerhalb 0,001 Sek. registrieren. (XII. Intern. Physiologenkongreß in Stockholm 1926. 5; Ber. ges. Physiol. 38. 475 bis 476. Ref. SCHEMINZKY.) JOËL.

American Smelting & Refining Co., New York, übert. von: **Frank F. Poland**, Baltimore, *Elektrolytische Metallgewinnung*. Anoden u. Kathoden werden einander möglichst genähert u. es werden zwischen ihnen Scheider aus nicht leitendem Stoff, besonders Holz angeordnet, welche Kurzschlüsse u. Verbiegen der Elektroden verhüten. Es wird bessere Raum- u. Stromausnutzung als bei den üblichen Verf. erzielt. (A. P. 1 609 771 vom 11/8. 1925, ausg. 7/12. 1926.) KÜHLING.

E. Krebs, Oslo, *Elektrolyse*. Man verwendet zur Chloralkalielektrolyse eine Zelle, die zwei oder mehr Anoden u. eine Kathode enthält, die beiden Seiten jeder Anode

eine aktive Fläche darbietet. (E. P. 264 865 vom 21/1. 1927, Auszug veröff. 23/3. 1927. Prior. 23/1. 1926.) KAUSCH.

Société Anonyme de Perfectionnements Electrolytiques, Frankreich, *Einrichtung zur Verhütung von Schäden durch beim Beizen, der Elektrolyse oder der Herstellung chemischer Stoffe entwickelte Gase*, bestehend in die Oberfläche der betreffenden Behälter in verschiedener Höhe bedeckenden Platten. Durch den dadurch entstehenden Spalt wird Luft geblasen, die die Gase nach einem Abzug treibt. (F. P. 617 551 vom 15/6. 1926, ausg. 22/2. 1927.) KAUSCH.

Albert Edgar Knowles, Heswall, England, *Elektrolytischer Apparat*. (D. R. P. 441 858 Kl. 12 i vom 1/8. 1926, ausg. 13/3. 1927. E. Prior. 11/8. 1925. — C. 1927. I. 1351.) KAUSCH.

Connecticut Telephone & Electric Co. Inc., übert. von: **Bradford S. Covell**, Meriden, V. St. A., *Isolatoren*. Grob zerkleinerter Zement, Schlackenmehl o. dgl., Asbest, ein schmelzbares Salz, wie NaF oder Borax, u. ein feuerbeständiges Bindemittel, wie Wasserglas, werden gemischt, die Mischung geformt u. auf 180—200° erhitzt. (A. P. 1 610 203 vom 15/8. 1922, ausg. 7/12. 1926.) KÜHLING.

Western Electric Co. Inc., New York, übert. von: **Howard George Walker**, Berwyn, und **Albert Thomas March**, Chicago, *Isolierende Hüllen für elektrische Leiter u. dgl.* Mittels Vorr., bezüglich derer auf die Patentschriften verwiesen werden muß, werden breiförmig verteilte Faserstoffe um die Leiter o. dgl. herumgepreßt. Geeignete Faserstoffe sind Hanf, Baumwolle, Jute, Holz, Esparto, Asbest u. dgl. Die breiförmige M. wird zunächst auf einer Saugtrommel von W. befreit u. in einen zusammenhängenden Strang verwandelt. Zwecks Erzielung einer glänzenden Oberfläche kann Harz o. dgl. mit verwendet werden. (A. PP. 1 615 416 vom 29/3. 1922, 1 615 421 vom 20/6. 1922, 1 615 422 u. 1 615 423 vom 26/2. 1923 u. 1 615 424 vom 27/2. 1923, ausg. 25/1. 1927.) KÜHLING.

R. T. Vanderbilt Co., Inc., New York, übert. von: **A. A. Somerville**, Flushing, N. Y., V. St. A., *Ölpräparat*, das insbesondere zum Imprägnieren von Kabeln o. dgl. dienen soll u. aus Petroleum mit einem geringen Zusatz (0,5—1%) von einem Kondensationsprod. aus Aceton u. NH₃ zusammengesetzt ist. (A. P. 1 617 826 vom 19/6. 1926, ausg. 15/2. 1927.) OELKER.

Louis Krieger, Frankreich, *Sammlerelektroden*. Die um eine Metallseele herum zylindr. angeordnete akt. M. wird mit aus Metall, Asbest oder Ebonit, vorzugsweise aber aus in der Hitze erweichenden, beim Erkalten erstarrenden Stoffen bestehenden Fäden oder Bändern befestigt, wobei die Wicklung so ausgeführt wird, daß genügend Zwischenräume bleiben, durch welche der Elektrolyt zu der akt. M. gelangen kann. (F. P. 614 430 vom 12/4. 1926, ausg. 14/12. 1926.) KÜHLING.

Valentin Weickel, Deutschland, *Geformte kohlehaltige Massen*. Mischungen von gepulvertem Graphit, Koks, Kohle u. dgl. u. einem kohlenstoffhaltigen Bindemittel, wie Pech, Teer o. dgl., werden innerhalb von Formen, welche Aufblähen der M. verhindern, aber den entwickelten Gasen, z. B. durch im Stempel vorgesehene Öffnungen, den Austritt gestatten, unter Druck auf die zur Verkohlung des Bindemittels erforderliche Temp. (Rotglut) erhitzt u. gegebenenfalls zwecks Graphitierung bei Temp. von mindestens 1000° nacherhitzt. Die Erzeugnisse sollen besonders für elektr. Zwecke, z. B. als *Elektroden* verwendet werden. (F. P. 615 773 vom 7/5. 1926, ausg. 15/1. 1927. A. Prior. 9/5. 1925.) KÜHLING.

Nordiske Fabriker De No Fa, Aktieselskab und **Carl Fredrik Holmboe**, Oslo, *Elektrode für elektrolytische Zersetzungapparate*. Die Elektrode ist aus plattenförmigen Rippen aufgebaut, die mit zwischenliegenden Abstandsstücken mittels Schrauben zusammengehalten sind. (Schwz. P. 117 770 vom 18/12. 1925, ausg. 1/12. 1926. D. Prior. 5/11. 1925.) KAUSCH.

Maschinenfabrik Oerlikon, Oerlikon, Schweiz, *Mit einem Diaphragma umgebene Elektrode für Wasserersetzer*. Die Elektrode ist als Hohlkörper ausgebildet, dessen Wände Durchbrechungen aufweisen (gelochte Bleche). (Schwz. P. 117 990 vom 9/10. 1925, ausg. 1/12. 1926.) KAUSCH.

Patent-Treuhand Ges. für elektrische Glühlampen m. b. H., Berlin, *Einbringstoff für elektrische Glühlampen und ähnliche Glasgefäße*, 1. bestehend aus einer Verb. von P₂O₅ mit dem Oxyde eines beliebigen anderen Metalloides. — 2. Einbringstoff nach Anspruch 1, bestehend aus Borphosphat. — Der Stoff bindet vorhandenen bzw. entstehenden Wasserdampf u. verhindert die Schwärzung der Lampen. (D. R. P. 441 865 Kl. 21 f vom 8/11. 1925, ausg. 12/3. 1927.) KÜHLING.

Phönix Maschinenfabrik Ges., Burg bei Magdeburg, übert. von: **A. Schirmacher**, Berlin, *Lichtzerstreuende Beläge auf Glaskörpern*. Die Birnen von Glühlampen, Laternenscheiben u. dgl. werden mit vielkantigen Teilchen von farblosem oder gefärbtem Glas bedeckt, welches zweckmäßig einen höheren F. besitzt, als das Glas, aus dem die Birnen, Scheiben o. dgl. gefertigt sind. Die Teilchen werden auf die zum oberflächlichen Schmelzen erhitzten Tragkörper aufgebracht, gegebenenfalls auch während der Herst. der letzteren vor völligem Erstarren. (E. P. 263 868 vom 31/12. 1926, Auszug veröff. 2/3. 1927. Prior. 31/12. 1925.) KÜHLING.

Comp. des Lampes, Frankreich, *Herstellung von Glühfäden*. In bekannter Weise hergestelltes WO₃ wird mit geringen Mengen wss. Lsgg. von Wasserglas u. KCl oder ähnlicher ein Alkalimetall u. Si enthaltender Stoffe, sowie mit einer Lsg. von Th(NO₃)₄ innig gemischt, die Mischung mit HCl behandelt, mittels H₂ reduziert u. das Erzeugnis zu Fäden verarbeitet. Es entstehen Fäden, welche aus miteinander verwachsenen u. sich überdeckenden großen Kristallen bestehen, u. nach dem Formen zu schraubenförmigen Gebilden sehr kleinen Durchmessers beim Gebrauch nicht durchhängen u. gegen Erschütterungen u. Stöße sehr beständig sind. (F. P. 614 553 vom 15/4. 1926, ausg. 17/12. 1926. A. Prior. 17/4. 1925.) KÜHLING.

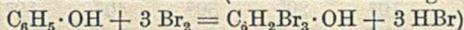
Albrecht Heil, Deutschland, *Trockenelement*. Die Kohleelektrode ist umgeben von einem Depolarisator, welcher aus einer mit einer Lsg. von MnCl₂ befeuchteten Mischung von natürlichem oder künstlichem MnO₂, Graphit, Ruß oder einer Mischung von Graphit u. Ruß u. fein gepulvertem NH₄Cl besteht. Diese Elektrode ist bis zu ²/₃ oder ³/₄ ihrer Höhe von dem pastenförmigen Elektrolyt umgeben. Zwischen dem Zinkzylinder u. dem übrigen Inhalt des Trockenelements wird Kartonpapier angeordnet. (F. P. 615 578 vom 4/5. 1926, ausg. 11/1. 1927. D. Prior. 15/2. 1926.) KÜHLING.

V. Anorganische Industrie.

Peter Budnikow, *Herstellung von Schwefelsäure. Verfahren des Werkes Tenteleff*. Beschreibung des Verf. mit Skizzen. (Chem.-Ztg. 51. 209—10. 230—32. Charkow, U. S. S. R.) JUNG.

P. Lukjanow, *Über die Wasserzerstäubung in Bleikammern*. Fortsetzung von S. 641. (Journ. chem. Ind. [russ.]: Shurnal Chimitscheskoi Promyslennosti.] 3. 1126—30. 1926.) BIKERMAN.

K. Scheidt, *Über die Bromgewinnung aus der Rape*. Bei Gewinnung von Br aus Bromidlsgg. wird Br stets als solches mittels Chlors oder HClO₂ ausgeschieden, aber die Abtrennung des elementaren Br von der Lsg. wird auf verschiedene Weise bewerkstelligt u. meist umständlich oder unter Bromverlusten. Vf. empfiehlt in Anlehnung an BETTS (Moniteur scient. [4] 16. I. 25; C. 1902. I. 295) das ausgeschiedene Br als Tribromphenol zu fällen. Da aber dabei (nach der Gleichung:



nur eine Hälfte von Br gebunden wird, behandelt man das Reaktionsgemisch, sobald kein freies Br darin nachzuweisen ist, mit einer halben Menge Cl, fällt mit Phenol usw. Durch viermalige Einw. von Cl gewinnt man über 90% Brom in Form des Tribrom-

phenols. Das Abfiltrieren des Nd. bereitet keine Schwierigkeiten. Er liefert mit Ätzalkalien Alkalibromide, mit Oxydationsmitteln elementares Br. Sd. verd. HNO₃ liefert 97% Br u. 90—93% *Pikrinsäure*. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal Chimitscheskoi Promyschlennosti.] 3. 1200—03. 1926. Krimer Forschungsinst.) BIKERMAN.

L. Swetlow, *Fabrikation von Salpetersäure aus Salpeter*. Übersicht der neuen Literatur. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal Chimitscheskoi Promyschlennosti.] 3. 1130—35. 1926.) BIKERMAN.

W. Iljinski, *Entwässerung des Glaubersalzes*. Vf. bespricht die bekannten Verff. zur Entwässerung des Glaubersalzes, die bei der Ausbeute der Ablagerungen von Karabugas von hervorragender Bedeutung ist. Des Vfs. Verf. scheint das günstigste zu sein. Es gründet sich auf die Beobachtung, daß aus stark salzhaltigem W. von Karabugas, das außer Na⁺ u. SO₄²⁻ noch sehr viel Mg⁺ u. Cl⁻ enthält, bei langsamem Verdunsten an der Sonne der wasserfreie Thenardit Na₂SO₄ ausfällt, falls man der Rape vorhin noch bestimmte Mengen Glaubersalz zugesetzt hat. Das wasserfreie Sulfat würde dann in Baku 11—12 Kopeken/Pud kosten. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal Chimitscheskoi Promyschlennosti.] 3. 1135—39. 1926.) BIKERMAN.

P. Tschekin, *Intensifizierung der Arbeit von Sodafabriken*. Vergleich der Leistungsfähigkeit einer Sodafabrik im Jahre 1912 u. 1926, der zuungunsten des jetzigen Betriebes ausfällt. — Beschreibung des gegenwärtigen Betriebes u. Erörterung einiger Verbesserungsvorschläge. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal Chimitscheskoi Promyschlennosti.] 3. 1139—44. 1206—12. 1926.) BIKERMAN.

F. Chemnitius, *Die fabrikatorische Herstellung der essigsäuren Tonerde*. Beschreibung der Fabrikation. (Chem.-Ztg. 51. 210.) JUNG.

A. Winogradow und W. Winogradow, *Darstellung von Bariumchlorid und Kupfervitriol durch Wechselwirkung zwischen Bariumsulfid und Kupferchlorür*. Messingabfälle werden auf Cu- u. Zn-Salze verarbeitet, indem man die im Flammenofen oxydierte Legierung in HCl auflöst u. aus der Lsg. mit frischem Messing Cu₂Cl₂ ausscheidet. Um vom wertlosen Cu₂Cl₂ zum Kupfervitriol zu gelangen, setzen Vff. Cu₂Cl₂ mit 10% ig. BaS-Lsg. beim Erwärmen um, trocken das entstandene Cu₂S bei 80—90° u. rösten es schließlich bei 200—300°. Dabei geht ca. 1/3 davon in CuSO₄ über; man braucht also nur ca. 2/3 der theoret. Menge H₂SO₄, um Cu₂S völlig in CuSO₄ zu überführen. Das sich aus BaS bildende BaCl₂ stellt gleichfalls ein willkommenes Prod. dar: man gewinnt ja BaS nicht aus l. Ba-Salzen, sondern aus BaSO₄ durch Kohle. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal Chimitscheskoi Promyschlennosti.] 3. 1229—30. 1926.) BKM.

N. Juschkewitsch, W. Karshawin und I. Schokin, *Überführung des Natriumchromats in Dichromat mit Hilfe der Kohlensäure*. (Forts. von S. 167.) Da es mit der ca. 35—50% ig. CO₂ von Kalkbrenneröfen nur gelingt, ca. 65—75% von in der Lsg. befindlichem Chrom in Dichromat überzuführen, so muß der Behandlung mit CO₂ noch eine mit H₂SO₄ folgen. Man kann aber die Lsg. nach der CO₂-Behandlung erst konzentrieren, wobei ein Teil von Chromat ausfällt, das dem Betrieb zurückgeführt wird; im Filtrat liegt Chrom zu über 90% als Dichromat vor. Es brauchen also nur ca. 8% durch H₂SO₄ in Cr₂O₇²⁻ verwandelt zu werden (das Handelsdichromat enthält 98% Na₂Cr₂O₇). — Zur Präzisierung der dabei obwaltenden Verhältnisse wurde die Löslichkeit (g in 100 g Lsg.) von Na-Chromat u. Dichromat bei ihrer gleichzeitigen Anwesenheit in der Lsg. zwischen 0 u. 60° bestimmt. Kurven u. Tabellen im Original. Die Zus. des als Bodenkörper anwesenden Chromats wurde nur bei 21° bestimmt: Na₂CrO₄ · 4 H₂O. Löslichkeit von Na₂Cr₂O₇ in reinem W.:

| 0° | 10° | 20° | 30° | 40° | 50° | 60° |
|------|------|------|------|-------|------|------|
| 61,3 | 62,7 | 64,5 | 66,2 | 67,65 | 70,1 | 71,7 |

Zus. der mit Na₂CrO₄-Hydrat u. Na₂Cr₂O₇ gleichzeitig gesätt. Lsgg. (das Fehlende bis 100 ist W.):

| | 0° | 10° | 20° | 30° | 40° | 50° | 60° |
|--|------|------|------|-------|------|------|-------|
| Na ₂ CrO ₄ | 7,0 | 6,7 | 6,95 | 7,3 | 9,6 | 13,4 | 11,0 |
| Na ₂ Cr ₂ O ₇ | 54,7 | 55,7 | 56,3 | 57,15 | 57,3 | 56,5 | 60,85 |

Beim Eindampfen von mit CO₂ vorbehandelten Lsgg. wurden freilich die aus den Löslichkeiten berechneten Ausbeuten nicht erreicht, weil die Ndd. sehr viel Dichromat enthielten. Es war aber stets möglich, ein über 90% Chrom als Na₂Cr₂O₇ enthaltendes Filtrat zu gewinnen. — Die Dichromat-Fabrikation wird sich also aus folgenden Operationen zusammensetzen: 1. Eindampfen der Ausgangslsg. von Na₂CrO₄, bis sie 15%ig. ist; 2. Behandlung der Lsg. mit Ofengas unter 6 at Druck bei 20° (Sommer) bzw. 10° (Winter); 3. Filtrieren vom NaHCO₃; 4. Eindunsten des Filtrats; 5. Filtration nach dem Abkühlen; der Nd. wird in der Ausgangslsg. gelöst; 6. Behandlung des Filtrats mit H₂SO₄. — Die Vorzüge des Verf. (Ersparnis an H₂SO₄ u. Soda) sollen groß sein, sind aber noch durch Betriebserfahrung zu bestätigen. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal Chimitscheskoi Promyslennosti.] 3. 1119—26. 1926. Inst. f. angew. Mineralogie u. Metallurgie.) BIKERMAN.

M. Luxemburg, Über den vom Nord-Chemietrust hergestellten Natriumchromalum. Das Prod. hat eine zu stark wechselnde Qualität u. ist zum Gerben weniger geeignet, als die früher benutzten Cr-Verbb. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal Chimitscheskoi Promyslennosti.] 3. 1145. 1926.) BIKERMAN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Konzentrieren und Destillieren von Wasserstoffsuperoxyd*. Man läßt die H₂O₂-Lsg. über die innere Fläche von Röhren oder durch einen Turm herabfließen, der Glas- oder Porzellankugeln enthält unter vermindertem Druck oder im Gegenstrom zu Luft, O₂ oder anderen Gasen u. Dämpfen. (E. P. 264 535 vom 17/1. 1927, Auszug veröff. 16/3. 1927. Prior. 18/1. 1926.) KAUSCH.

Melville Fuller Coolbaugh und **John Burns Read**, Denver, Colorado, *Schwefel*. S enthaltende Mineralien werden geröstet u. die sich dabei bildenden SO₃, SO₂ u. der O₂ mit einem Chlorid in Berührung gebracht. Man kann auch das Chlorid dem zu röstenden Mineral beimischen. (Can. P. 264 357 vom 30/3. 1925, ausg. 21/9. 1926.) KAUSCH.

Rhenania-Kunheim Verein Chemischer Fabriken A. G., Berlin, *Schwefelstangen*. Man verwendet dazu kon. auseinandernehmbare Formen für den geschmolzenen S. (F. P. 617 809 vom 19/6. 1926, ausg. 26/2. 1927. D. Prior. 1/2. 1926.) KAUSCH.

General Chemical Company, New York, *Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Schwefelsäureanhydrid nach dem Kontaktverfahren*. (D. R. P. 442 036 Kl. 12 i vom 6/11. 1925, ausg. 22/3. 1927. A. Prior. 24/11. 1924. — C. 1926. II. 1781.) KAUSCH.

Montecatini Soc. Generale per l'Industria Mineraria ed Agricola, Mailand und **R. Klien**, Rom, *Schwefelsäure*. Bei Bleikammerverf. werden die SO₂-Gase mit Nitrose in einem engen Reaktionsraum besprüht. (E. P. 264 840 vom 19/1. 1927, Auszug veröff. 23/3. 1927. Prior. 19/1. 1926.) KAUSCH.

Yves Le Monières de Sagazan, Frankreich, *Schwefelsäure*. Man verwendet einen aus drei Teilen bestehenden App., den die Röstgase durchströmen. Im ersten Teil durchdringen die Röstgase (SO₂, O₂ u. N₂) ein Gemisch von Nitrose u. schwache H₂SO₄, im zweiten Teil durchströmen die mit Stickoxyden beladenen Gase W. oder H₂SO₄ u. der dritte Teil, der mit H₂SO₄ von 60° Bé beschickt ist, hält die aus dem zweiten Teil entweichenden Stickoxyde zurück. (F. P. 618 560 vom 12/11. 1925, ausg. 11/3. 1927.) KAUSCH.

Compressed Gas Corp., übert. von: **Chester Mott**, Denver, V. St. A., *Ammoniak-synthese*. Luft oder durch gebrochene Dest. von fl. Luft gewonnener N₂ wird über glühendes Cu geleitet, um vorhandenen O₂ zu binden, mit elektrolyt. entwickeltem H₂ gemischt u. die Mischung in bekannter Weise synthetisiert. Das vom entstandenen

NH₃ befreite Gasgemisch wird zum größeren Teil (unter Ergänzung des verbrauchten Gases) zum Kontaktraum zurückgeführt, zum geringeren Teil, um zu starke Anreicherung der zu synthetisierenden Gasmischung an Ar usw. zu vermeiden, abgetrennt u. zur Red. des bei der Reinigung des N₂ oxydierten Cu o. dgl. benutzt. (A. P. 1 613 405 vom 18/8. 1922, ausg. 4/1. 1927.) KÜHLING.

Albert Fritz Meyerhofer, Schweiz, *Alkalicarbonate und Ammoniak aus Kalkstickstoff* durch Verseifen des letzteren in Ggw. von Alkalifluoriden. Das gebildete Alkalicyanamid wird durch Erhitzen in NH₃ u. Alkalicarbonat übergeführt. (F. P. 618 435 vom 2/7. 1926, ausg. 9/3. 1927. Oc. Prior. 4/7. 1925.) KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Darstellung von Hirschhornsalz in Stückform*, dad. gek., daß man NH₄HCO₃ oder Gemische davon mit NH₃·CO·O·NH₄ oder (NH₄)₂CO₃ oder die erforderlichen Mengen NH₃, CO₂ u. W. unter Druck sublimiert bzw. erhitzt. — Die Ausbeuten sind besser als bei den bekannten Verff. (D. R. P. 442 176 Kl. 12k vom 17/3. 1925, ausg. 23/3. 1927.) KÜHLING.

Carl Uebel, Heidelberg, *Herstellung konzentrierter Salpetersäure* aus Nitraten u. konz. H₂SO₄, 1. dad. gek., daß das zur Zers. mit H₂SO₄ dienende NH₄NO₃ im Kreislaufprozeß immer wieder aus dem anfallenden NH₄HSO₄, das noch freie HNO₃ u. W. in beliebigen Mengen enthalten kann, zurückgewonnen wird. — 2. dad. gek., daß die Wiedergewinnung des NH₄NO₃ durch Neutralisation des von der Salpeterzerersetzung ablaufenden NH₄HSO₄ mit Al(OH)₃ in Ggw. von W. oder von Mutterlaugen unter gleichzeitigem oder nachfolgendem Zusatz von so viel KNO₃ erfolgt, daß beim Erkalten des Reaktionsgemisches Kaliumalaun, gemischt mit 2 Äquivalenten K₂SO₄, auskrystallisiert. — 3. dad. gek., daß das zur Neutralisation des NH₄HSO₄ erforderliche Al(OH)₃ im Kreislauf immer wieder zurückgewonnen wird, indem man das Alaun-Kaliumsulfatgemisch mit NH₃ zersetzt, wodurch neben dem benötigten Al(OH)₃ Kaliumammoniumsulfat gewonnen wird. — 4. dad. gek., daß die Wiedergewinnung des NH₄NO₃ durch Neutralisation des NH₄HSO₄ mit NH₃ unter Zusatz von Al(NO₃)₃ in äquivalenten Verhältnissen erfolgt, wobei NH₄NO₃ neben Al(OH)₃ u. Ammoniumalaun entsteht. — 5. dad. gek., daß die Wiedergewinnung des NH₄NO₃ durch Neutralisation des NH₄HSO₄ mit Mn(OH)₃ oder Mangandioxydhydrat unter Zusatz von Al(NO₃)₃ u. KNO₃ in äquivalenten Verhältnissen derart erfolgt, daß beim Erkalten des Reaktionsgemisches Kaliumalaun, der, auskrystallisiert, neben einer konz. Lsg. von NH₄NO₃ u. Mn₂(NO₃)₆ entsteht. — 6. dad. gek., daß das zur Neutralisation des NH₄HSO₄ erforderliche Mn(OH)₃ im Kreislaufprozeß immer wieder zurückgewonnen wird, indem man die Lsg. von NH₄NO₃ u. Mn₂(NO₃)₆ mit NH₃ zersetzt, wodurch neben dem benötigten Mn(OH)₃ eine konz. Lsg. von NH₄NO₃ entsteht, die entweder in den Hauptprozeß nach Anspruch 1 zurückkehrt oder durch Kühlung zur Krystallisation gebracht werden kann. (D. R. P. 442 037 Kl. 12i vom 12/1. 1926, ausg. 19/3. 1927.) KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Gustav Pistor**, Leipzig, **Robert Suchy** und **Hermann Lang**, Bitterfeld), *Herstellung von Phosphor-pentoxyd oder Phosphorsäure* durch Verbrennen von gelbem P, gek. durch Anwendung von Düsen, die mit geschmolzenem P als Brennstoff gespeist werden. (D. R. P. 441 807 Kl. 12i vom 23/10. 1925, ausg. 14/3. 1927.) KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Phosphor und Phosphor-pentoxyd*. Man erhitzt ein Gemisch von Rohphosphat u. Kohle mit Sand, Ton oder einem Gemisch von Sand u. Al₂O₃ in einem Schachtofen bis zum Sintern u. entfernt den Silicatrückstand auf mechan. Wege aus dem Ofen. (E. P. 264 520 vom 14/1. 1927, Auszug veröff. 16/3. 1927. Prior. 15/1. 1926.) KAUSCH.

Verein für Chemische und Metallurgische Produktion, Aussig a. d. Elbe, *Reaktivieren von Entfärbungskohle*. Ausgeblasene, pulverige Entfärbungskohle wird feucht in Stücke übergeführt (ohne Bindemittel), geblüht u. mit W., HCl usw. ge-

waschen. (E. P. 264 799 vom 16/11. 1926, Auszug veröff. 23/3. 1927. Prior. 22/1. 1926.) KAUSCH.

W. J. Smit, Ondenbosch, Holland, *Adsorptionskohle*. Man macht Adsorptionskohle durch Behandeln mit Laugen, Salzen, Gasen oder Dämpfen oder Gemischen solcher stabil. (E. P. 264 854 vom 20/1. 1927, Auszug veröff. 23/3. 1927. Prior. 23/1. 1926.) KAUSCH.

Metal Research Corp., New York, übert. von: Charles E. Parsons, New York und Benjamin A. Peacock, Philadelphia, *Wasserstoff*. Man läßt Generatorgas auf FeO bei 600° einwirken u. behandelt das so erhaltene pyrophor. Fe mit Wasserdampf bei einer Temp. unter 700°. (Can. P. 264 830 vom 19/9. 1925, ausg. 5/10. 1926.) KA.

Thermatomic Carbon Co., Pittsburgh, übert. von: Ellwood Barker Spear, Pittsburgh, *Kohlenwasserstoffverbindungen*. Man leitet CH₄ durch eine erhitzte Retorte zwecks Erzeugung von H₂ u. C, von welch letzterem sich ein Teil in der Retorte ablagert, dann bläst man Wasserdampf um die erhitzte Retorte herum u. erhält ein Gemisch von CO u. H₂, reichert dieses mit H₂ an u. unterwirft es der Synthese. (Can. P. 264 324 vom 28/11. 1925, ausg. 14/9. 1926.) KAUSCH.

Gewerkschaft Burbach und Fritz Wienert, Beendorf b. Helmstedt, *Herstellung von lockerem Speisesalz aus Steinsalz*, dad. gek., daß dem Steinsalz geringe Mengen MgSO₄ zugesetzt werden. (D. R. P. 441 563 Kl. 121 vom 11/7. 1924, ausg. 11/3. 1927.) KAUSCH.

James Brookes Beveridge, übert. von: James Beveridge, Richmond, Virginia, *Natriumbisulfid*. Man neutralisiert einen Teil der Abfallauge des Bisulfitzellstoffverf. u. dampft ihn zu hoher D. ein, mischt die erhaltene konz. Lauge mit einem nicht neutralisierten Anteil, verkohlt die Lsg. in einer nichtoxydierenden Atmosphäre, laugt das erhaltene Prod. aus, u. führt die erhaltene Lsg. in eine NaHSO₃-Lsg. über. (Can. P. 262 842 vom 7/5. 1925, ausg. 20/7. 1926.) KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Natriumsulfid*. Man erhitzt Na₂SO₄ mit Kohle in einem sich drehenden Herdofen (Puddelofen), der luftdicht verschlossen ist. (E. P. 264 464 vom 6/12. 1926, Auszug veröff. 16/3. 1927. Prior. 18/1. 1926.) KAUSCH.

Roessler & Hasslacher Chemical Co., New York, *Natriumoxyd*. Na wird in Ggw. von sehr viel fein zerteiltem Na₂O mit O₂ bei konstanter Temp. unter dem Kp. des Na behandelt. (E. P. 264 724 vom 7/6. 1926, ausg. 17/2. 1927. Prior. 29/1. 1926. Zus. zu E. P. 253 520; C. 1926. II. 1781.) KAUSCH.

Roessler & Hasslacher Chemical Co., V. St. A., *Förderung von Oxydationen*, insbesondere des Na zu Na₂O u. Na₂O₂. Man oxydiert zunächst metall. Na in einer Atm., die weniger O₂ als Luft enthält u. oxydiert alsdann das erhaltene Na₂O in einer Atm., die mehr O₂ als Luft enthält, zu Na₂O₂ zwischen 200—350°. (F. P. 618 651 vom 7/7. 1926, ausg. 15/3. 1927. A. Prior. 29/1. 1926.) KAUSCH.

Hermann Schulze, Bernburg, *Herstellung von Rohsulfiden der Erdalkalien* durch Erhitzen von Erdalkalisulfat im Gemisch mit Kohle im elektr. Ofen, dad. gek., daß man stückigen oder stückigen u. pulverigen Schwerspat, Cölestin oder Gips mit der theoret. oder weniger als der theoret. berechneten Menge stückiger oder stückiger u. pulveriger Kohle mischt u. diese Mischung mit oder ohne Zusatz geringer Mengen an Erdalkalichlorid, F-Verbb. oder Alkalisulfaten im elektr. Lichtbogenofen im Gleich- oder Wechselstrom zur Sinterung oder Schmelze bringt, wobei die Erhitzung derart vorgenommen wird, daß die Schmelze vom Ausgangsmaterial eingehüllt ist. (D. R. P. 442 024 Kl. 12 i vom 15/7. 1925, ausg. 19/3. 1927.) KAUSCH.

Norsk Hydro-Elektrisk Kvaestofaktieselskab, Oslo, *Calciumnitrat*. Man unterwirft bewegtes, gekörntes Ca(NO₃)₂ der Einw. von Hitze oder Feuchtigkeit oder beiden u. erhält dadurch ein zusammengeballtes staubfreies Prod. (E. P. 264 480 vom 4/1. 1927, Auszug veröff. 16/3. 1927. Prior. 14/1. 1926.) KAUSCH.

Rhenania-Kunheim Verein Chemischer Fabriken A.-G., Berlin, *Gewinnung eines für die Herstellung von reinem Bariumoxyd geeigneten Bariumcarbonats*, dad. gek., daß man techn. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ mit kohlensauen Alkalien behandelt. (D. R. P. 441 736 Kl. 12 m vom 18/6. 1924, ausg. 10/3. 1927.) KAUSCH.

Ferdinand Falco, Haspe, Westfalen, *Herstellung von schwefelfreiem Bariumcarbonat*, dad. gek., daß man dem in an sich bekannter Weise aus BaS -Lsg. durch Ausfällen mit CO_2 erhaltenen BaCO_3 zweckmäßig während seiner weiteren Verarbeitung sich bei höherer Temp. zersetzende u. verflüchtigende reduzierende Stoffe wie Oxalsäure, HCOOH o. dgl. zusetzt. (D. R. P. 442 135 Kl. 12 m vom 28/11. 1925, ausg. 23/3. 1927.) KAUSCH.

Philip Nathan Engel, V. St. A., *Metallsilicate*. Man mischt ein Alkalisilicat mit einer Säure u. einer Lsg. eines nicht alkal. amphoteren Hydroxyds ($\text{Al}[\text{OH}]_3$), trocknet das erhaltene Gel u. vermahlt es mit W. (F. P. 617 644 vom 17/6. 1926, ausg. 23/2. 1927.) KAUSCH.

Louis Hackspill und Jean Salomon, Frankreich, *Alkalisilicate* aus Alkalichlorid u. SiO_2 bei 1000° im Vakuum oder einem Gasstrom, der die gebildete HCl oder das Cl_2 entfernt. (F. P. 617 739 vom 17/6. 1926, ausg. 24/2. 1927.) KAUSCH.

Aluminium Co. of America, Pittsburgh, Pennsylvan., übert. von: **Harald Pedersen**, Trondhjem, Norwegen, *Aluminiumhydroxyd*. Schlacken, die Ca- u. Al-Verbb. enthalten, werden mit einer wenig freies Alkalihydroxyd enthaltenden Alkalicarbonatlsg. ausgelaugt. (A. P. 1 618 105 vom 7/6. 1926, ausg. 15/2. 1926. N. Prior. 23/5. 1925.) KAUSCH.

Aluminium Co. of America, übert. von: **J. Barnitt**, Pittsburgh, *Natriumaluminat*. Man glüht die Oberfläche einer gleichmäßigen Lage eines innigen Gemisches von Brennstoff, Al_2O_3 -Material u. Na_2CO_3 . Der Brennstoff brennt schnell durch die M. hindurch, während letztere befeuchtet wird, um sie staubfrei u. porös zu machen. (E. P. 264 823 vom 11/1. 1927, Auszug veröff. 23/3. 1927. Prior. 21/1. 1926.) KAUSCH.

Frank E. Bachman, Port Henry, N. Y., *Titansäure, Eisen und Magnesia aus Titaneisenerzen*. Man erhitzt die Erze in Ggw. von C-haltigem Material u. einem Alkali, um den Fe-Gehalt zu Fe zu reduzieren, behandelt das Reaktionsprod. mit einer Säure bei einer über ihrem Kp. liegenden Temp. u. unter Druck u. trennt den Rückstand von der Lsg. (A. P. 1 618 795 vom 18/3. 1921, ausg. 22/2. 1927.) KAUSCH.

S. C. Smith, London, *Bleichlorid*. Komplexe PbS -Erze u. -konzentrate werden mit HCl im Überschuß bei gewöhnlicher Temp. behandelt. (E. P. 264 569 vom 21/7. 1925, ausg. 24/2. 1927.) KAUSCH.

L. Meyer und M. Meyer (Hüttenwerke Tempelhof, A. Meyer), Tempelhof-Berlin, *Kupferlegierungen* oder Gemische von Cu mit Sn, Pb u. Sb werden mit S zu Sulfiden verschmolzen, das Prod. wird gelöst u. mit H_2SO_4 ausgelaugt. Es wird CuSO_4 erhalten während Sn, Pb u. Sb im Rückstand verbleiben. (E. P. 264 510 vom 12/1. 1927, Auszug veröff. 16/3. 1927. Prior. 13/1. 1926.) KAUSCH.

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Leverkusen, *Lichtechtes Lithopon und Zinksulfid*. (Teilref. nach F. P. 607 055; C. 1926. II. 2352.) Nachzutragen ist: Das Verf. ist auch zur Herst. von lichtechtem ZnS anwendbar, wobei an Stelle von ZnSO_4 u. BaS beliebige Zinksalze u. beliebige l. Sulfide verwendet werden. (E. P. 264 223 vom 13/10. 1925, ausg. 10/2. 1927.) KÜHLING.

Titanium Alloy Manufacturing Co., New York, übert. von: **Charles J. Kinzie**, Niagara Falls, N. Y., *Zirkonverbindung*. Man führt natürliche ZrSiO_4 oder Zirkon durch Schmelzen u. Mischen der Schmelze mit nicht mehr als der doppelten Gewichtsmenge H_2SO_4 , Erhitzen des Ganzen auf $350\text{--}450^\circ$ u. Auslaugen des erhaltenen Prod., in eine l. saure Verb. über, die in andere Zr-Verbb. umgewandelt werden kann. (A. P. 1 618 286 vom 22/4. 1925, ausg. 22/2. 1927.) KAUSCH.

Titanium Alloy Manufacturing Co., New York, übert. von: **Charles J. Kinzie**, Niagara Falls, N. Y., *Zirkonverbindung*. $3\text{ZrO}_2 \cdot 5(\text{ZrOSO}_4) \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ erhält man durch Zusatz von Na_2CO_3 zu einer Lsg. von $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$, Behandeln der M. mit K_2SO_4 u. Abtrennen des Nd. Aus dem erhaltenen Prod. kann reines ZrO_2 hergestellt werden. (A. P. 1 618 287 vom 15/7. 1925, ausg. 22/2. 1927.) KAUSCH.

Titanium Alloy Manufacturing Co., New York, übert. von: **Charles J. Kienzie**, Niagara Falls, N. Y., *Zirkonoxysilicat*. Man erhitzt Zr-haltiges Material mit weniger Alkali als zu seiner Zers. erforderlich ist, behandelt den Rückstand mit Säure (H_2SO_4), erhitzt die M. dann mit genügend Alkalichlorid o. dgl., um das Doppelzirkonsalz des Alkalis zu erhalten, das man schließlich trocknet. (A. P. 1 618 288 vom 6/11. 1925, ausg. 22/2. 1927.) KAUSCH.

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Holland, *Zirkonhydroxyd aus Zirkonphosphat*. In einem freie HF enthaltenden Mittel wird Zirkonphosphat in wenigstens eine l. Zr-Verb. übergeführt u. aus deren Lsg. mittels eines bas. reagierenden Stoffes $\text{Zr}(\text{OH})_4$ gefällt. (Schwz. P. 118 152 vom 15/11. 1924, ausg. 16/12. 1926. Holl. Prior. 15/11. 1923.) KAUSCH.

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Holland, *Hafniumhydroxyd aus Hafniumphosphat*. In einem freie HF enthaltenden Mittel wird Hafniumphosphat in wenigstens eine l. Hf-Verb. übergeführt u. in deren Lsg. mittels eines bas. reagierenden Stoffes (NH_3) $\text{Hf}(\text{OH})_4$ gefällt. (Schwz. P. 118 153 vom 15/11. 1924, ausg. 16/12. 1926. Holl. Prior. 15/11. 1923.) KAUSCH.

Marion Foster Doty, Selenium. A list of references. New York: New York Public Library 1927. (114 S.) 8^o. 65 cents.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

A. W. Hahn, *Die Vermeidung der ungünstigen Wirkung der löslichen Salze bei der Flotation*. Der Einfluß der Fe- u. Al-Salze u. die Methode zur Vermeidung dieser Wrkgg. bei der Flotation von Cu-Erzen wurde untersucht. Das benutzte Erz hatte wenig Nichtsulfid. Cu; als Flotationsreagentien wurden Xanthate u. CLEVELAND CLIFFS Kreosot Nr. 2 benutzt, außerdem chem. reiner gebrannter Kalk, Ferro-, Ferri- u. Aluminiumsulfate. FeSO_4 ist, sogar in kleinen Mengen, sehr störend, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ hat auch keine gute Wrkg., aber bei 6—8% scheint ein Maximum zu liegen, denn darüber hinaus wird die Cu-Ausbeute nicht weiter vermindert. Die Wrkg. des $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ liegt in gleicher Richtung, nur etwas schwächer als bei den Fe-Salzen. Ein Zusatz von gebranntem Kalk vermag die schlechten Wrkgg. der Ferri- u. Al-Sulfate beträchtlich zu unterdrücken, ist aber bei FeSO_4 , auch in bedeutenden Mengen zugesetzt, wirkungslos. Dementsprechend wurden bei Ferrosulfatzusatz neben Kalk einige Oxydationsmittel versucht. Chlorkalk, Cl u. Luftdurchblasen erwies sich günstig, wobei Chlorkalk prakt. besser ist, da man es gut dosieren kann. Ein Überschuß an oxydierendem Mittel muß vermieden werden. (Engin. Mining Journ. 123. 449. Salt Lake City [Utah], Eureka Metallurgical Co.) WILKE.

Hugo Bansen und Berthold von Sothen, *Die Windverhältnisse beim Thomasverfahren*. Vff. untersuchten die verschiedenen Ursachen der Winddruckverluste beim Thomasverf., u. machen Vorschläge zur Verminderung derselben. (Stahl u. Eisen 47. 385—89. Rheinhausen.) LÜDER.

P. Rosin, *Wirkungsgrad metallurgischer Öfen*. Der Begriff des therm. Wirkungsgrades für Öfen, nämlich der Zusammenhang zwischen Heizwert u. Feuergasvolumen der Brennstoffe u. die Heizwert-Volumendiagramme, werden erläutert. Ferner wird die Bedeutung des J-t-Diagrammes für Feuergase betrachtet, u. seine Anwendung auf prakt. Beispiele der Ofentechnik gezeigt. (Metall u. Erz 24. 73—81. Dresden.) LÜ.

L. Grenet, *Die Möglichkeit des Bestehens von Grenzzuständen bei der Untersuchung der Legierungen. Untersuchung eines Gleichgewichtsdiagramms, das das Bestehen von Grenzzuständen möglich erscheinen läßt.* (Rev. Métallurgie 24. 93—107. — C. 1927. I. 348.)

WILKE.

Hans Esser, *Dilatometrische und magnetische Untersuchungen an reinem Eisen und Eisen-Kohlenstofflegierungen.* Es wurden differential-dilatometr. Messungen an Elektrolyt-Fe u. an Fe-C-Legierungen ausgeführt, u. die wahre Ausdehnung des Fe untersucht. — Weiterhin wurden magnet. Untersuchungen in oxydierender Atmosphäre u. im Vakuum gemacht. Ein Einfluß der Oxydation konnte nicht festgestellt werden. (Stahl u. Eisen 47. 337—44. Aachen.)

LÜDER.

A. Stadeler, *Beiträge zur Eisenhüttenchemie.* Ein Sammelreferat über die im 3. Quartal 1926 erschienenen Arbeiten, welche die Analyse von Fe u. Stahl behandeln. Diese befassen sich mit der Titration $J-Na_2S_2O_3$, der Titration von As_2O_3 mit $KMnO_4$, mit neuen Apparaturen für C- u. S-Bestimmungen, elektro-analyt. Fällungen, Calorimeter, Analysen von Lagermetallen u. von Brennstoffen. (Stahl u. Eisen 47. 410—13. 458—59. Düsseldorf.)

LÜDER.

H. Thielmann und A. Wimmer, *Über die innere Reibung von flüssigem Roh-eisen.* Vff. geben eine Übersicht über die verschiedenen Verff., die bisher zur Best. der inneren Reibung angewendet worden sind, u. prüfen sie auf ihre Brauchbarkeit für fl. Metalle bei hohen Temp. Es ergibt sich auch bei weiteren Verbesserungen der Apparatur, daß Absolutmessungen nicht möglich sind. Durch relative Messungen wurden die Reibungskoeffizienten einiger Fe-C-Legierungen in cgs-Einheiten bestimmt, u. die Abhängigkeit der inneren Reibung von der Temp. untersucht. Die Ergebnisse sind in Kurven zusammengestellt. (Stahl u. Eisen 47. 389—99. Aachen.)

LÜDER.

W. Bader und A. Nádai, *Die Vorgänge nach der Überschreitung der Fließgrenze in verdrehten Eisenstäben.* Vff. behandeln die Vorgänge bei der Fließgrenze von Fe-Proben u. stellen fest, daß die Lage der dünnen Fließstreifen in den geätzten Querschnitten von verdrehten Stäben, die Verteilung der Schubspannungen im Querschnitt u. das Drehmoment in einer einfachen Beziehung zu einer Böschungfläche stehen, die über dem Querschnittsrand zu errichten ist. Der Arbeit sind eine Reihe von Kurven u. Schliffbildern beigelegt. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 71. 317—23. Göttingen.)

LÜDER.

P. Goerens, *Über Stahlqualitäten und ihre Beziehungen zu den Herstellverfahren.* Es wird nachgewiesen, daß der Ausdruck Qualität vieldeutig u. unbestimmt ist. Haben 2 Stahlproben gleicher Stahlart, gleicher Stahlorte u. gleicher Vorbehandlung noch weiterhin Unterschiede in den Eigg. u. im Verh., die den einen Stahl im Vergleich zum anderen als besser erscheinen lassen, so bezeichnet Vf. derartige Unterschiede als Unterschiede der Qualität. Zunächst wird dann über den Einfluß der Fremdkörper auf die Eigg. des Stahles etwas mitgeteilt, da die Art u. Menge ihres Vork. etwas von den Herstellprozessen abhängt. (Krupp. Monatsh. 8. 1—8. Essen.)

WIL.

J. Meiser, *Siliciumbaustahl aus dem Siemens-Martin-Ofen.* Vf. berichtet über die Festigkeitseigg. einer Reihe von Si-Baustählen, die im Siemens-Martin-Ofen erschmolzen worden sind, u. kommt zu dem Schluß, daß das Siemens-Martin-Verf. zur Herst. solcher Stähle durchaus geeignet ist. (Stahl u. Eisen 47. 446—48. Dortmund.)

LÜDER.

John Howe Hall, *Manganspezialstähle zeigen gute physikalische Eigenschaften.* Ein Spezialstahl mit 0,20—0,30% C u. 1—2% Mn, der gute Eigg. hat, wird beschrieben u. eine Reihe von Unters. bekanntgegeben. Zum Vergleich wurden auch Verss. mit V ausgeführt. V erhöht die Fließgrenze u. Festigkeit, die Dehnung u. Red. werden vermindert, so daß im allgemeinen der Mn-Zusatz günstiger ist als der V-Zusatz. Die Arbeit ist mit einer größeren Anzahl von Tabellen versehen. (Foundry 55. 169—73. High Bridge [N. J.], TAYLOR-WHARTON Iron & Steel Co.)

WILKE.

Ed. Marcotte, *Neue thermische Behandlungen des Schienenstahls*. II. (I. vgl. S. 1736.) Es gibt noch einen zweiten Weg, die Lebensdauer des Schienenstahls zu erhöhen, der bei in Betrieb befindlichen Straßenbahnschienen mit gutem Erfolg angewandt worden ist: Die Schiene wird mittels einer Sauerstoff-Acetylenflamme erhitzt u. durch sofortiges Bespritzen mit W. abgeschreckt. Die ganze Einrichtung ist auf einem auf den Schienen laufenden Wagen transportabel aufgebaut. Diese Behandlung gibt eine 6 mm starke Martensitschicht, die über Troostit u. Sorbit zu dem unverändert gebliebenen Teil der Schiene allmählich übergeht. Es werden dann ausführlich Fälle des scheinbaren Versagens dieser Methode an Schienen engl. Bahnen untersucht u. die Ursache ermittelt. (Rev. Métallurgie 24. 68—78.) WILKE.

T. Johnston, *Die elektrolytische Niederschlagung des Eisens*. Es werden die Bäder nach FISCHER-LANGBEIN, BURGESS HAMBUECHEN u. WATTS u. LI, die besten Bedingungen der Fe-Abscheidung, Säuregrad, Zusätze u. Eigg. des abgeschiedenen Fe besprochen. (Metal Ind. [London] 30. 241—42.) WILKE.

P. Melchior, *Kupfer als Werkstoff*. Vf. gibt eine Übersicht über die Gewinnung u. diejenigen Eigg. des Cu, die für seine Verwendung als Werkstoff von Wichtigkeit sind. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 71. 373—79. Berlin.) LÜDER.

L. W. Mc Keehan, *Die Bildung von metallischen Zwillingskristallen*. Ein Meinungsaustausch zwischen dem Vf. u. H. C. H. CARPENTER u. S. TAMURA über die kristallograph. Ebene, in der die Zwillingsbildung von Metallkristalliten erfolgt. Als Beispiel wird auf Si, Ge, Cu u. Ni hingewiesen. (Nature 119. 120—21. London.) LÜ.

G. Tammann und **H. H. Meyer**, *Über die Kristallitenorientierung in Abhängigkeit vom Walzgrade beim Kupfer*. Proben aus Cu wurden in verschiedener Weise gewalzt u. die Orientierung der Kristallite dabei beobachtet. Es ergab sich bei kleinen Walzgraden ein Gleiten von Kristallitenteilen auf Oktaederebenen gegeneinander. Bei mittleren Walzgraden fand eine Querteilung der mit Oktaederebenen auf der Walzebene liegenden Lamellen statt, u. bei hohen Walzgraden schließlich zerfaserten die Lamellen in schmale Streifen, die zueinander in Zwillingsstellung liegen. (Ztschr. Metallkunde 19. 82—84. Göttingen.) LÜDER.

G. Tammann und **H. H. Meyer**, *Über den Nachweis von kleinen Einschlüssen in Kristalliten mit Hilfe der Erzeugung von Gleitlinien*. An Hand von reinem u. C-haltigem Fe u. an Cu₂O-haltigem Cu wurde gezeigt, daß die Gleitlinien bei Ggw. kleiner fremder Einschlüsse im Kristalliten statt einer Geraden eine gekrümmte Linie darstellen. (Ztschr. Metallkunde 19. 85. Göttingen.) LÜDER.

Carl Commentz, *Auf dem Wege zur Leichtmetalltechnik*. Eine kurze Übersicht über die Eigg. des Al u. seiner Legierungen u. ihrer Anwendung. (Umschau 31. 204—07. Frankfurt a. M.) LÜDER.

v. Göler und **G. Sachs**, *Gefüge und Festigkeitseigenschaften von sehr reinem Aluminium*. Gegenüber dem bisher nur bekannten verhältnismäßig unreinen Al von 99,6% zeichnet sich Al von über 99,9% durch geringere Festigkeit (7 kg/qmm), eine höhere Dehnung (45%) u. eine höhere Bruchquerschnittsverminderung (95%) aus. Beim Glühen oberhalb 250° tritt wie auch bei anderen Al-Sorten Rekrystallisation ein. Oberhalb 400° wird das reine Al grobkörnig, was die unreineren Sorten erst oberhalb 600° tun. Der Arbeit sind eine Reihe von Röntgenaufnahmen beigefügt. (Ztschr. Metallkunde 19. 90—93. Berlin-Dahlem.) LÜDER.

Buschlinger, *Aluminium als Werkstoff in der anorganischen Chemie*. In Fortsetzung von S. 1993 berichtet Vf. über die Haltbarkeit des Al in anorgan. Körpern, bzw. Lsgg.. Die angestellten Verss. erstreckten sich auf W., HCl, MgCl₂, ZnCl₂, BaCl₂, CaCl₂O, Br., J, F, S, H₂SO₄, SO₂, H₂SO₃, Hochofengase, Al₂(SO₄)₃, (NH₄)₂S, NH₃, HNO₃, H₃PO₄, C, CO₂-Lsg., H₂SiF₆, TiO₂ u. Salze des Na, K, Ca, Mg, Fe, Cu, Hg. (Ztschr. Metallkunde 19. 101—06. Berlin.) LÜDER.

E. Richards, *Das Schmelzen und Gießen des Aluminiums*. Vf. gibt eine Übersicht über die besonderen Verhältnisse, die man beim Schmelzen u. Gießen von Al zu berücksichtigen hat, nämlich die charakterist. Eig. des Metalls selbst, den Einfluß der verschiedenen Schmelzapparaturen, den Schmelzprozeß, die Desoxydationsmittel u. die Gießtemp. (Gießerei-Ztg. **24**. 156—60. Berlin.) LÜDER.

P. Vogelsang, *Die Bearbeitung von Aluminium*. Vf. beschreibt einige für die Bearbeitung von Al besonders durchgebildete Schneidwerkzeuge: Bohrer, Drehstähle, Fräser usw. (Ztschr. Metallkunde **19**. 117—18. Berlin-Marienfelde.) LÜDER.

J. Czochralski und **E. Rassow**, *Die Zweistofflegierungen des Bleies mit Lithium bis zu 2,2% Li*. Das System Pb-Li wurde bis zu 2,2% Li (entsprechend der Verb. Pb_3Li_2) therm. u. mkr. untersucht. Die Verb. Pb_3Li_2 schmilzt bei 470°, sie bildet mit Pb ein Eutektikum, F. 230°, mit 0,65% Li. Festes Pb nimmt 0,04% Li unter Mischkristallbildung auf. Legierungen bis 1,5% Li-Gehalt sind luftbeständig. Der Arbeit sind auch Schlibfbilder beigelegt. (Ztschr. Metallkunde **19**. 111—12. Frankfurt a. M.) LÜDER.

Willi Haas, *Über Aluminiumlegierungen und ihre Bedeutung für die Technik*. Vf. gibt eine Übersicht über die Al-Legierungen, die (nach der vorhandenen Literatur) in der Praxis verwendet werden. (Zentralblatt Hütten- u. Walzwerke **31**. 115—17. Berlin.) LÜDER.

W. Bonsack, *Über das System Zinn—Kupfer—Antimon*. Auf Grund des GÜRTLERSchen Klärkreuzverf. wurden die im System Cu-Sb-Sn vorhandenen Gleichgewichte bestimmt. Folgende Schnitte sind quasibinär: CuSn-SbSn, SbSn-Cu₃Sn, Cu₂Sn-Sb₃Sn₂, Cu₂Sn-Cu₂Sb, Sb₃Sn₂-Cu₂Sb, Cu₂Sb-Cu₄Sn u. Cu₄Sn-Cu₃Sb. Ferner wurde die Lage der Peritektikalen u. die der Eutektikalen festgestellt. Aus den Gleichgewichtsverhältnissen werden Schlüsse auf die Möglichkeit der Aufarbeitung Cu- u. Sn-haltiger Lager- u. Weißmetalle gezogen. Der Arbeit sind eine Anzahl von Diagrammen u. Schlibfbildern beigelegt. (Ztschr. Metallkunde **19**. 107—10. Berlin.) LÜ.

W. Geiß und **J. A. M. van Liempt**, *Zur Kenntnis des Zweistoffsystems Kobalt-Wolfram*. Die Unters. des Systems Co-W wurde mit Hilfe der Messung des Temp.-Koeffizienten durchgeführt, wobei sich ergab, daß keine lückenlose Mischkristallbildung vorliegt. (Ztschr. Metallkunde **19**. 113—14. Eindhoven.) LÜDER.

G. Tammann und **Otto Heusler**, *Über Umwandlungen, die in homogener anisotroper Phase ohne Umkristallisation verlaufen*. Die Umwandlung der Cu-Zn- β -Mischkristalle wird besprochen. Die Umwandlung erfolgt in einem Temperaturintervall, was sich jedoch nicht durch Verzögerungen erklären läßt. Es werden Differentialabkühlungs- u. Erhitzungskurven gegen reines Cu aufgenommen, die das Vorhandensein eines Umwandlungsintervalls zwischen etwa 170 u. 490° bestätigen. Die Umwandlung kann durch Abschrecken nicht übersprungen werden. Die Struktur sowohl langsam abgekühlter als auch abgeschreckter β -Mischkristalle ist die gleiche. — Die Umwandlung läßt sich als eine in homogener, anisotroper Phase verlaufende Dissoziation deuten. — Die Umwandlung des Cu-Zn- β -Mischkristalle wird mit der Umwandlung von Au-Cu-Mischkristallen u. der magnet. Umwandlung A_2 des Fe verglichen. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **158**. 349—58. 1926.) KANGRO.

O. Bauer und **O. Vollenbrück**, *Härtebestimmungen und Spannungsmessungen an Zink-Kupferlegierungen*. Es wurde die Kugeldruckhärte der Cu-Zn-Legierungen im ausgeglühten u. abgeschreckten Zustande gemessen, u. die Ergebnisse in das Zustandsdiagramm eingetragen. Das Härtemaximum liegt bei der Konz. der reinen γ -Kristalle. — Ferner wurden die Potentiale der Legierungen gegen 1% NaCl-Lsg., bezogen auf die n-Kalomelektrode gemessen. Die Kurve weist Unstetigkeiten bei der Überschreitung der α -Mischkristallgrenze u. der Grenze zwischen reinen γ -Kristallen u. dem Zustandsfelde $\gamma + \epsilon$ auf. (Ztschr. Metallkunde **19**. 86—89. Berlin-Dahlem.) LÜDER.

L. Weiß, *Der Formänderungswiderstand des Kaltziehens in Abhängigkeit von Abnahmeverhältnis und Ziehwinkel*. Vf. erläutert an Hand von Diagrammen eine Reihe von Umständen, die beim Ziehen von Metallen maßgebende Bedeutung haben. Die Unters. erstrecken sich auf *Al, Cu* u. *Messing*. (Ztschr. Metallkunde **19**. 61—67. 94—100. Frankfurt a. M.) LÜDER.

Hugo Freund, *Ein neues Metallmikroskop*. Vf. beschreibt die Vorzüge eines neuen Metallmikroskops der Firma LEITZ. (Zentralblatt Hütten- u. Walzwerke **31**. 132—34. Wetzlar.) LÜDER.

Walter Grosse und **Walter Dinkler**, *Ein verbessertes Metallcalorimeter zur Bestimmung der spezifischen Wärme von Metallen, Oxyden und Schlacken*. Es wird ein neues Metallcalorimeter zur Best. der spezif. Wärme in Temperaturbereichen von 100—1600° beschrieben, sowie seine Eichung u. die Arbeitsweise behandelt. (Stahl u. Eisen **47**. 448—53. Aachen.) LÜDER.

O. Feußner und **E. Ramb**, *Die Dämpfungseigenschaften von einigen Metallen bei Drehschwingungen*. Es wird eine Apparatur zur Best. der Dämpfungseigg. der Metalle beschrieben. Diese Eigg. geben einen Maßstab für den Widerstand eines Werkstoffes gegenüber sich wiederholenden Beanspruchungen. Die Verss. wurden mit *Cu, Al, Fe* durchgeführt. (Ztschr. Metallkunde **19**. 115—16. Hanau.) LÜDER.

W. Krämer, *Das Feinblechwalzwerk*. (Stahl u. Eisen **47**. 209—19. 352—58. 399—406. Ferdinandsberg [Banat].) LÜDER.

S. Wologdine, *Ein Beitrag zur Untersuchung über das Glühen von Kesselblechen*. Die Krystallgröße des Ferrits ist um so größer nach dem Glühen, je länger dieses dauert u. je reiner das Fe ist. Bei einem Blech mit 0,15% C u. 0,05% P stellt man eine deutliche Krystallisation bei 650° u. 12 Stdn., wenn es stark kalt bearbeitet ist, u. bei 750°, wenn es mittelmäßig bearbeitet ist, fest; für ein wenig bearbeitetes Fe, an der Nähe der Elastizitätsgrenze, bei 850° u. 2 Stdn. Durch Glühen bei einer bestimmten Temp. kann man sich nun ein ganz genaues Bild über die Kräfteverteilung im Innern der metall. M. machen, da man je nach dem Grad der Bearbeitung verschieden ausgebildete Krystalle erhält. Es werden Verss. mit Blechen (0,08% C, 0,395% Mn, 0,01% P) beschrieben, die 8—10 Stdn. auf Tempp. zwischen 650 u. 850° erhitzt wurden. (Rev. Métallurgie **24**. 64—67. Nowotscherkask, Polytechn. Inst.) WIL.

L. Treuheit, *Mikroskopische Untersuchung einiger wichtiger rheinisch-westfälischer Formsand für Eisen-, Stahl-, Temper- und Metallgießereien sowie von Altand einer Stahlgießerei*. Vf. äußert sich über die Bedeutung mkr. Formsandunters. u. berichtet über Prüfungen bekannter Sande im Körnerpräparat, Dünn- u. Anschliff. Dem Glaukonit als Bindemittel werden besondere Verss. gewidmet. (Gießerei-Ztg. **24**. 89—97. 125—31. Elberfeld.) LÜDER.

Albert Roux, *Das Laboratorium für autogene Schweißung*. Die physikal.-chem., chem., röntgenograph. u. Festigkeitsunters. u. die dazu gehörigen Einrichtungen werden beschrieben. (Technique mod. **19**. 105—10.) WILKE.

T. Henry Turner, *Die amerikanische Praxis im Vernickeln, mit besonderer Berücksichtigung von Automobilteilen*. Die Ergebnisse einer Besichtigungsreise werden zusammengefaßt, wobei neben einer allgemeinen Beschreibung folgende Punkte als interessant hervorgehoben werden: Die Verhinderung des Rostens bei vernickeltem oder verkupferstem Fe ist von der Stärke u. Gleichmäßigkeit der erzeugten Schicht abhängig. Die Farbe u. Emaille auf demselben Wagen ist oft 10—20mal dicker als der Ni-Überzug, der Ni- u. Cu-Nd. haben zusammen etwa 0,0003—0,0004 cm Stärke. Einer der Gründe für die Anwendung dickerer Ni-Überzüge ist seltsamerweise die allgemeine Anwendung besserer Farben u. Emailen auf den anderen Automobilteilen. Ebenso hat die Überlegenheit des neuen Celluloidüberzuges am Schluß der Herst. die Nachfrage nach besser vernickelten Prodd. erhöht. Es werden jetzt viel Ndd. durch die bekannte abwechselnde Erzeugung von Cu u. Ni u. einer darauffolgenden dünnen

Cr-Schicht hergestellt. Hierdurch fällt außer den sonstigen Vorzügen das Polieren vollkommen fort. — Die Güte der Politur wird mittels eines App. festgestellt, der die Stärke eines von der Politur zurückgeworfenen Lichtbündels feststellt; je größer dieser Betrag, um so besser die Politur. (Metal Ind. [London] 30. 235—37. Birmingham, Univ.) WILKE.

P. Krumme, *Das Verzinken und Verzinnen von Eisen- und Stahlsträhnen*. Es werden der Vorgang der Feuerverzinkung u. -verzinnung von Fe-Draht sowie die nötigen Apparaturen eingehend beschrieben. (Zentralblatt Hütten- u. Walzwerke 31. 135—38. Westig i. W.) LÜDER.

William Blum, *Verchromung*. Zusammenfassende Besprechung. (Metal Ind. [New York] 25. 14—17. — C. 1927. I. 1362.) WILKE.

H. Sutton, *Elektrolytisch niedergeschlagene Niederschläge zwecks Korrosionsverhinderung*. (Metal Ind. [New York] 25. 112—13. — C. 1927. I. 1521.) WILKE.

Bernward Garre, *Über einige durch Tordieren und Biegen hervorgerufene Veränderungen der Löslichkeit und Härte metallischer Materialien*. Vff. haben Proben von techn. Fe tordiert, bzw. gebogen u. der Einw. von 1% H₂SO₄ ausgesetzt. Es zeigte sich, daß die beanspruchten Proben viel stärker korrodieren, als die nicht beanspruchten. Bei kalt gezogenem Material dagegen tritt dies nicht ein. Vf. führt den erhöhten Angriff auf die Bldg. von Hohlräumen zurück, die das Eindringen der Flüssigkeiten erleichtern. (Korrosion u. Metallschutz 3. 1—5. Danzig.) LÜDER.

Erich Rackwitz und **Erich K. O. Schmidt**, *Korrosionsversuche mit alkalisch-reagierender Wasserstoffsperoxyd-Kochsalzlösung auf verschiedene Leichtmetall-Legierungen*. Im Anschluß an eine frühere Unters. (vgl. S. 1047) änderten Vff. die MYLIUSsche Probe zur Unters. der Korrosionsbeständigkeit von Al u. seinen Legierungen durch Zusatz von Na₂HPO₄ zur H₂O₂-NaCl-Lsg. ab. Es zeigte sich, daß auch diese Anordnung den Anforderungen der Praxis nicht genügt. Zur Verbesserung der Myliusprobe machen Vff. u. a. folgende Vorschläge: Verringerung der Konz. von NaCl u. H₂O₂, Einhaltung konst. Temp., Verwendung größerer Flüssigkeitsmengen, mindestens 6-fache Ausführung des Vers. (Korrosion u. Metallschutz 3. 5—10. Berlin-Adlershof.) LÜDER.

W. Wiederholt, *Rostschäden und die Aufwandskosten ihrer Bekämpfung*. Vf. gibt eine Zusammenstellung der durch Rosten angerichteten Schäden u. der dadurch bedingten Vermögensverminderung der Kulturstaaten. (Korrosion u. Metallschutz 3. 10—15. Berlin.) LÜDER.

Leon Cammen, New York, *Eisenlegierungen*, welche weniger als 0,03% C enthalten, werden erhalten, wenn Si u. C enthaltendes Fe in der Bessemerbirne „überblasen“, d. h. so lange geblasen wird, bis das gesamte Si u. der C bis auf etwa 0,05% weggebrannt u. ein Teil des Fe oxydiert ist, dann wird das Erzeugnis in einen anderen Ofen überführt u. in diesem unter Bedingungen auf etwa 1550° erhitzt, bei denen eine Aufnahme von C aus Feuerungsgasen, Elektroden o. dgl. ausgeschlossen ist, z. B. indem mittels elektr. Induktion erhitzt wird. Das nun fast kohlenstofffreie Metall wird mittels Mn o. dgl. desoxydiert, gegebenenfalls mittels Zr entschweifelt, mittels Ti von N₂ befreit u. mit Al, Si o. dgl. legiert. Die Legierungen sind durch hohe Permeabilität ausgezeichnet. (A. P. 1 612 570 vom 26/3. 1926, ausg. 28/12. 1926.) KÜHLING.

Emil Fleischer, Deutschland, *Eisengewinnung aus eisenhaltigen Sanden, Eisen-erzstaub und gemahleneisenen Eisenerzen*. Der Rohstoff wird mit CaO, gegebenenfalls etwas Ton u. etwa 33% Kohle gemischt, brikettiert u. mittels eines im wesentlichen aus CO u. N₂ bestehenden Gases unter Verwendung von nur soviel Luft erhitzt, daß das entstandene Fe nicht oxydiert wird. Die Gichtgase läßt man zwecks Koksgewinnung durch Steinkohle streichen, vermischt sie mit nicht zur Red. gebrauchten Teilen des erst-

erwähnten Gases u. verwendet die Mischung im Martinofen. (F. P. 617 079 vom 4/6. 1926, ausg. 12/2. 1927. D. Prior. 8/6. 1925.) KÜHLING.

Electro Metallurgical Co., West Virginia, übert. von: **Frederick M. Becket**, New York, *Molybdänstahl*. Das mit dem Stahl zu legierende Mo wird in Form unveränderten, d. h. unabgerösteten oder unreduzierten MoS_2 , z. B. als natürlicher Molybdänit dem Eisenbad zugesetzt; dann wird kohlenstoffreiches Ferromangan, kohlenstoffarmes Ferrochrom u. gegebenenfalls Ferrosilicium o. dgl. zugegeben u. einige Stdn. im Schmelzen erhalten. Die Erzeugnisse enthalten nur wenig Schwefel. (A. P. 1 613 571 vom 19/11. 1925, ausg. 4/1. 1927.) KÜHLING.

Ennemond Preynat, Frankreich, *Brünnieren von Stahl*. Die entfetteten Stahlgegenstände werden in ein 135–150° h. Bad getaucht, welches neben NaOH enthält Na_2CO_3 , PbCO_3 , PbO_2 , PbO , sowie Natriumferrit u. -ferrat. (F. P. 616 849 vom 18/5. 1926, ausg. 9/2. 1927.) KÜHLING.

John Nevin Pomeroy, Philadelphia, V. St. A., *Aufarbeiten von chlor- und zinkhaltigen Abfallstoffen*. Zwecks Gewinnung von Rohstoffen, welche zur Herst. von Lithopon geeignet sind, werden die Rückstände zerkleinert, magnet. von Fe befreit u. mit einer Menge H_2SO_4 behandelt, welche zur Lsg. des gesamten Zn unzureichend sein kann, aber größer ist als die dem vorhandenen Cl äquivalente Menge. Die erhaltene Lsg. wird zur Trockne verdampft u. der Rückstand oxydierend geröstet. (A. P. 1 609 882 vom 6/5. 1922, ausg. 7/12. 1926.) KÜHLING.

Alexander Wyporek, Tostedt, Kr. Harburg, *Reinigung von Zementkupfer*, dad. gek., daß dasselbe mit Eisenblechabfällen u. mit einer etwas größeren Menge HCl, als zur Lsg. der bas. Chlorverb. notwendig ist, behandelt, erwärmt, mit h. W. auf das Zwei- bis Dreifache verd. u. solange zementiert wird, bis das gesamte Cu aus dem gel. CuCl ausgeschieden ist; das Zementkupfer wird dann ausgewaschen. — Das Erzeugnis ist chlorfrei, Verluste beim Verhütten werden vermieden. (D. R. P. 441 740 Kl. 40a vom 28/3. 1925, ausg. 10/3. 1927.) KÜHLING.

Établissements de Dion-Bouton Soc. an., Frankreich, *Zementieren von Kupfer, Nickel und deren Legierungen*. Die zu zementierenden Metalle werden längere Zeit, z. B. 6 Stdn., in einer pulverförmigen Mischung von Cu oder Ni u. Al, z. B. 80 Teilen Cu u. 20 Teilen Al, auf z. B. 750°, gegebenenfalls unter Zusatz von NH_4Cl , erhitzt. Die Metalle überziehen sich dabei mit einer aluminiumhaltigen, bronzegleichen Schicht, erhalten erhöhte Festigkeit u. Widerstandsfähigkeit gegen oxydierende Einflüsse. (F. P. 616 121 vom 12/5. 1926, ausg. 24/1. 1927.) KÜHLING.

Siemens & Halske Akt.-Ges., Berlin-Siemensstadt (Erfinder: **Georg Masing**, Berlin), *Desoxydation von Kupfer und seinen Legierungen*, wobei dem geschmolzenen Kupfer ein Stoff zugesetzt wird, der sich im Cu löst u. den O_2 bindet, dad. gek., daß noch ein zweiter Stoff zugesetzt wird, der sich im fl. Cu gleichfalls löst u. der mit dem etwa vorhandenen Überschuß des ersten Stoffes eine Verb. eingeht, die mit dem festen Cu (bzw. Legierung des Cu) keine festen Lsgg. eingeht oder im fl. Cu schwerl. ist. — Als erster Stoff ist z. B. P, als zweiter Ca verwendbar. (D. R. P. 441 930 Kl. 40a vom 25/3. 1923, ausg. 12/3. 1927.) KÜHLING.

Toshio Tatebe, Japan, *Nickelgewinnung aus silicatischen Erzen*. Die zerkleinerten Erze werden bei 500–800° reduzierend, z. B. in Mischung mit Kohle oder im Strom von H_2 , CO o. dgl., erhitzt u. mittels einer freies NH_3 enthaltenden Lsg. eines Ammoniumsalzes, vorzugsweise einer Lsg. von $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, bei Ggw. eines Oxydationsmittels ausgezogen, z. B. bei Ggw. von MnO_2 , oder eines Chlorates oder unter Durchleiten eines Luftstromes. Die erhaltene Lsg., welche ganz frei von Fe u. ganz oder fast frei von anderen Beimengungen der Erze, wie Mg, ist, wird entweder direkt elektrolysiert oder es wird das Ni zunächst als $\text{Ni}(\text{OH})_2$ oder NiCO_3 abgeschieden u. aus diesem das Metall in üblicher Weise gewonnen. (F. P. 617 033 vom 3/6. 1926, ausg. 12/2. 1927.) KÜHLING.

Th. Goldschmidt Akt.-Ges., Essen-Ruhr, *Hochbleihaltige Lagermetall-Legierung*. (D. R. P. 442 129 Kl. 40b vom 30/1. 1921, ausg. 21/3. 1927. — C. 1922. II. 1054.) KÜHLING.

Claude Théodore James Vautin und Cornelius Victor Stephens, England, *Beilegierungen*. (Teilref. nach E. P. 257 676 vgl. C. 1927. I. 177.) Nachzutragen ist: Legierungen, welche neben Pb 1,5% oder mehr Cd enthalten, eignen sich als Schutz für Eisenbleche, welche man zwecks Aufbringens der Schutzschicht beizt, wäscht u. in die geschmolzene, mit einem Flußmittel bedeckte Legierung taucht. (F. P. 616 623 vom 25/5. 1926, ausg. 5/2. 1927. E. Priorr. 5/6. 1925 u. 1/4. 1926.) KÜH.

General Plate Co., V. St. A., *Goldlegierungen*. Legierungen, welche 25—85% Au, 1—10% Al u. Cu, Zn oder beide enthalten, werden durch Zusammenschmelzen der Bestandteile unter einer Decke geschmolzener Halogensalze von Alkalien oder Erdalkalien erhalten, z. B. unter KHF_2 , CaCl_2 , einer Mischung von beiden o. dgl. Die Salzdecke verhindert die Oxydation der unedlen Metalle u. löst vorhandene Metall-oxyde. (F. P. 617 215 vom 8/6. 1926, ausg. 16/2. 1927. A. Prior. 4/9. 1925.) KÜHL.

Louis Schopper, Leipzig, *Vorrichtung zur Härtebestimmung durch Erzeugung eines Kugeleindrucks* mit einer Preßvorr. u. einem Druckkraftmesser, die miteinander zu einer handlichen u. leicht tragbaren Einrichtung vereinigt sind, 1. dad. gek., daß der Träger der Preßvorr. u. des Druckkraftmessers als aus einem Stück bestehender geschlossener Rahmen ausgebildet ist, innerhalb dessen auch der Druckkraftmesser befestigt ist. — 2. dad. gek., daß der Druckkraftmesser an dem Rahmen abnehmbar befestigt ist. — Der Träger der Preßvorr. u. des Druckkraftmessers kann einen erheblich kleineren Querschnitt erhalten als bei den bekannten Vorr. zu gleichem Zweck. (D. R. P. 441 832 Kl. 42k vom 2/5. 1925, ausg. 14/3. 1927.) KÜHLING.

Gilbert Michel, Frankreich, *Gießen von Magnesium und anderen leicht oxydierbaren Metallen*. Dem Formsand wird ein fester KW-stoff wie C_{10}H_8 u. gegebenenfalls Harzlg. zugefügt. Durch die entwickelten Dämpfe wird das Metall vor Oxydation geschützt. (F. P. 617 300 vom 26/10. 1925, ausg. 16/2. 1927.) KÜHLING.

Metallisator Berlin, Akt.-Ges., Berlin-Neukölln, *Erzeugung von Aluminiumüberzügen auf Metallen unter Nacherhitzung der aufgetragenen Schicht*, 1. dad. gek., daß die Nacherhitzung in wirksamer Ggw. von Si oder Si enthaltenden Stoffen vorgenommen wird. — 2. dad. gek., daß gepulvertes Al oder Mg, das mit Si oder reduzierenden Siliciumverb. gemischt ist, unter Verwendung eines unorgan. Bindemittels in Form eines Überzuges aufgetragen u. dieser, gegebenenfalls nach vorheriger Trocknung erhitzt wird. — 3. dad. gek., daß eine Mischung von gepulvertem Al oder Mg, Quarzsand o. dgl. u. Kaolin oder MgO in Form einer streichfähigen Paste aufgetragen wird. — Die Ggw. von Si bei der Nacherhitzung gewährleistet eine sichere Legierung des Überzugsmetalle mit dem Grundmetall. (D. R. P. 441 964 Kl. 48b vom 16/11. 1924, ausg. 16/3. 1927.) KÜHLING.

Richard Walter, Nürnberg, *Überziehen von Metallen mit anderen Metallen*. Die zu überziehenden Metalle, vorzugsweise Fe, werden mittels einer reduzierenden Flamme, z. B. mittels brennenden H_2 , CO, C_2H_2 o. dgl. so stark erhitzt, daß die mit einem Metallbelag zu versehenen Flächen zu schmelzen beginnen. Hierauf wird das Belagmetall, Ni, Co, Cr, W, Mo, U o. dgl. unter Luftabschluß geschmolzen u. in reduzierender Atm. auf das Grundmetall aufgegossen oder aufgetropft. Infolge Freiheit der Metalle von O_2 erfolgt dauernd feste Verb. zwischen dem Grund- u. dem Metall der Deckschicht. (A. P. 1 609 747 vom 31/10. 1925, ausg. 7/12. 1926.) KÜHLING.

Walter Baur, Deutschland, *Schutzüberzüge auf Eisen, Holz o. dgl.* Die zu schützenden Gegenstände werden mit einer Mischung von Metallsalzen u. organ. Bindemitteln angestrichen u. der Anstrich der Einw. eines 600° h. Luftstroms ausgesetzt. Man erhitzt z. B. Ricinusöl mit 5—10% PbO, ZnO, Mn_2O_3 o. dgl. so lange auf 280—300°, bis eine klare M. entstanden ist, löst diese gegebenenfalls in Terpentinöl, Bzl. o. dgl.,

streicht die zu schützenden Gegenstände, z. B. Brückenteile oder andere Teile fertiger Bauten, mit der Mischung an u. erhitzt wie angegeben. (F. P. 616 285 vom 17/5. 1926, ausg. 31/1. 1927. D. Prior. 20/5. 1925.) KÜHLING.

Joseph Holderbach, Frankreich, *Lötmittel für Aluminium*, bestehend aus Sn, Pb, Zn, Al u. Messing. (F. P. 616 608 vom 25/5. 1926, ausg. 5/2. 1927.) KÜHLING.

Franz Schulz, Deutschland, *Lötstäbe für Lichtbogen- und Gasschweißung*. Die Lötstäbe bestehen aus Stahl, welcher wenigstens eins der Elemente Ni, Co, Mn, Mo, V, Ti, Zr enthält. Es wird die Aufnahme atmosphär. Gase u. die dadurch veranlaßte Brüchigkeit der Lötstellen vermieden. (F. P. 617 237 vom 9/6. 1926, ausg. 16/2. 1927. D. Prior. 10/6. 1925 u. 15/2. 1926.) KÜHLING.

Langbein-Pfanhauser-Werke Akt.-Ges., Deutschland, *Galvanisieren*. Beim Galvanisieren unter Bewegungen der zu galvanisierenden Gegenstände u. des Elektrolyten, besonders Cyanidlgg., wird die Bewegungsrichtung des Gegenstandes von Zeit zu Zeit in der Weise geändert, daß er sich dem strömenden Elektrolyten entgegen bewegt. Zugleich kann ihm eine rotierende Bewegung erteilt werden. Es wird das Absetzen von Verunreinigungen auf den zu galvanisierenden Gegenständen vermieden u. die Dauer der Galvanisation verkürzt. (F. P. 617 150 vom 7/6. 1926, ausg. 14/2. 1927.) KÜHLING.

E. Smits, *Leçons pratiques de zinguerie*. Paris: Ch. Béranger 1927. (249 S.) Br. 25 fr.
Félix Turpin, *Etude sur les métaux industriels, leurs propriétés mécaniques, leurs traitements thermiques, leur utilisation*. Paris: H. Morin 1926. (106 S.) 8°.

X. Farben; Färberei; Druckerei.

Kurt H. Meyer, *Zur Physik und Chemie der Färbvorgänge*. Zusammenfassung bereits veröffentlichter Arbeiten (vgl. Melliands Textilber. 6. 737; C. 1926. I. 1040; MEYER, SCHUSTER u. BÜLOW, Melliands Textilber. 7. 29; C. 1926. II. 109; MEYER u. FIKENTSCHER, Melliands Textilber. 7. 605; C. 1926. II. 1788). (Naturwiss. 15. 129—34. Ludwigshafen.) E. JOSEPHY.

M. Münch, *Rollerei und Bleichapparat in der Leinengarnbleiche*. Garnrollerei ist das Bleichen auf dem Reel, das Bleichgut befindet sich in Bewegung, während bei dem Bleichapp. die Bleichfl. sich in Bewegung befindet. Es wird dargetan, daß die Garnrollerei auch heute noch ihre Existenzberechtigung hat, wenn auch für den Großbetrieb der Bleichapp. das Gegebene ist. (Ztschr. ges. Textilind. 30. 134—35.) SÜVERN.

Joseph P. Jaeck, *Indigofärberei*. Nach einem kurzen Überblick über die Gewinnung des Indigos bespricht Vf. den Kampf des synthet. mit dem natürlichen Indigo, die Produktion in Amerika, die verschiedenen Küpen, die Verwendung des Hydrosulfits dazu, die Entw. des Farbstoffs auf Baumwolle u. Wollstücken. (Amer. Dyestuff Reporter 16. 158—62.) BRAUNS.

A. J. Hall, *Besondere Verfahren zum Färben und Nachbehandeln von Gespinnstfasern*. Das Färben von Seide mit Küpenfarbstoffen, die Verwendung von Naphthol AS auf Seide, das Schwarzfärben von Acetatseide, das Appretieren mittels synthet. Harze, Celluloseappreturen, das Wiederglänzendmachen stumpf gewordener Acetatseide, die Verwendung entschwefelter u. nichtentschwefelter Viscoseseide sowie das Appretieren u. Beizen mittels des Silicats Bentonit ist beschrieben. (Chem. Age 16. Dyestuffs Monthly Suppl. 11—14.) SÜVERN.

A. J. Hall, *Das Färben von Baumwoll- und Kunstseidfasern*. Der Einfluß des Mercersierens, sowie oxydierter Cellulose auf das Färben wird besprochen, ferner das Bronzieren von Färbungen u. Mittel, ihm abzuhelpen. (Chem. Age 16. Dyestuffs Monthly Suppl. 19—21.) SÜVERN.

H. Lint, *Das Färben der Kunstseide mit Naphthol AS*. Kurze Angaben über das Färben. Die hohe Affinität der Naphthol-AS-Prodd. zur Kunstseide, die niedrige

Temp., das vorzügliche Egalisierungsvermögen u. die hervorragenden Echtheitseigenschaften der Färbungen werden betont. (Kunstseide 9. 141. Offenbach a. M.) SÜVERN.

Karl Wolfgang, *Neu-Monopolschwarz*. Beim Neu-Monopolschwarz wird die entbastete, mit Sn-Phosphat vorerschwerte Seide nicht mit Catechu, sondern mit Hämatin oder Hämatoxylin behandelt. Nur ein schwach oxydierter Blauholzextrakt wirkt erschwerend, je niedriger oxydiert er ist, desto besser oder höher fällt die Charge aus. Der Arbeitsgang ist beschrieben, Ergebnisse der Prüfung auf Stärke u. Dehnbarkeit werden mitgeteilt. (Kunstseide 9. 144—46.) SÜVERN.

Franz Weiss, *Die Entwicklung der Eisfarbentechnik*. Die wichtigsten Verff. zur Herst. von Eisfarben sind besprochen. Besonders eingehend behandelt sind die mittels Arylide der 2,3-Oxynaphthoesäure erhaltenen Farbstoffe. (Ztschr. ges. Textilind. 29. 669—70. 684—86. 700—701. 713—14. 727—28. 30. 27—30. 43—44. 73 bis 74.) SÜVERN.

M. L. Crossley, *Zehn Jahre Fortschritt in der Farbstoff- und Zwischenproduktindustrie*. Vf. schildert die gegenseitige Abhängigkeit der Farbstoffindustrie u. der übrigen chem. Industrie, den Stand vor dem Kriege, den Aufschwung 1916/17 u. die Entw. in den letzten 10 Jahren. (Ind. engin. Chem. 18. 1322—23. 1926. Bound Brook, N. J.) BRAUNS.

J. M. Huber, *Die Fabrikation von Kohlschwarz*. (Rev. gén. Caoutchouc 3. No. 29. 13—15.) EVERS.

—, *Die Herstellung von Knochenschwarz*. Es wird die Herst. von Knochenschwarz im RUFschen Verkohlungssofen geschildert. (Farben-Ztg. 32. 1199.) BRAUNS.

—, *Neue Cadmiumfarben*. Infolge der Zunahme der Cd-Gewinnung hat auch die Herst. von Cd-Farben großen Aufschwung genommen. In einer Arbeit von H. D. W. WARD wird die Darst. von Cd-Gelbarten der verschiedensten Schattierungen, die aus ZnS, CdS, CdCO₃ u. CdS, ZnCO₃ u. CdS bestehen, beschrieben. Die Carbonat enthaltenden Farben halten sich in feuchter Luft nicht. Mit Ultramarin gemischt werden sehr beständige, grüne Farben erhalten. Besonders wichtig ist, daß die Schwefelfarben keinen freien S enthalten. CdO findet als Farbe keine Anwendung. Von großer Bedeutung ist die Herst. von *Cd-Lithopone* durch Umsetzung von CdSO₄ mit BaS, einer reinen citronengelben Farbe. Weiter wird über Verss. über die Herst. weiterer Cd-Farben (gelb, orange, rot u. carmin) mit Hilfe von CdSe berichtet u. die Eigg. u. Verwendungsmöglichkeiten der *Cadmopone*farben besprochen. (Farbe u. Lack 1927. 100.) BRAUNS.

—, *Die Kadmpone*. (Vgl. vorst. Ref.) (Rev. Produits chim. 30. 121—22.) BRAUNS.

—, *Österreichische Normen für Trockenfarben*. Es werden die von dem Österreichischen Normenausschuß für Industrie u. Gewerbe in Vorschlag gebrachten Normen für Hilfsstoffe für die Farbenbereitung u. für weiße, gelbe, rote u. blaue Trockenfarben angegeben u. Vorschläge für eine eventuelle Änderung aus Fachkreisen erbeten. (Farben-Ztg. 32. 1254—57.) BRAUNS.

—, *Neue Farbstoffe und Musterkarten*. Die I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft brachte in ihrem Indanthrenbrillantgrün 4 G doppelt Teig u. Pulver einen Farbstoff für lebhaftes Grünfärbungen von guten Echtheitseigenschaften. Indanthrenbrillantgrün 3 G derselben Firma kommt dort in Betracht, wo hohe Lichtechtheit verlangt wird. Zu erwähnen sind ferner Indanthrenbrillantorange RK u. Katigengrün 5 G. — Die Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel vermehrte ihre Cibagruppe um Cibanonrot B u. 4 B, die für Baumwolle u. Seide empfohlen werden u. gute Beuch- u. Bleichechtheit aufweisen. Alizarinrot SW derselben Firma kann auf Cr- oder Al-Vorbeize verwendet werden, egalisiert gut u. gibt echtere Färbungen bei Entw. mit K₂Cr₂O₇. — J. R. Geigy in Basel zeigt in der Musterkarte Halbwoolfarben Nr. 687 Diphenyl-, Polyphenyl- u.

Neutralfarbstoffe auf Halbwollgeweben, sowie Kombinationen auf verschiedenen Halbwollartikeln. Erioechtgelb AE derselben Firma ist ein sauer färbender Farbstoff für Wolle, Erioanthracencyanin IR wird wegen seiner guten Licht- u. Schweißechtheit empfohlen u. eignet sich auch für Seidenfärberei. Nachträge zu ihrer Musterkarte „Die Wollfarbstoffe“ brachten genaue Färbeverff. u. Angaben über Echtheitseigg. Diphenylblauschwarz OG supra derselben Firma ist ein diazotierbarer Farbstoff für Baumwolle, seine gute Wasch- u. Lichtechtheit macht ihn für Näh- u. Stickgarn, sowie für Strumpffärberei geeignet. (Ztschr. ges. Textilind. 30. Nr. 5. 12.) SÜVERN.

Karl Volz, *Krapp-Alizarin*. Der Entwicklungsgang der Alizarinfarbenherst., die wichtigsten Farbstoffe der Gruppe, ihre Anwendungsweisen u. Eig. werden geschildert. (Ztschr. ges. Textilind. 29. 699—700. 711—13. 1926.) SÜVERN.

A. V. Blom, *Der innere Aufbau von Ölfarbenanstrichen*. Vf. unterscheidet bei Ölfarbenanstrichen 3 Zonen der Farbhaut, nämlich die Außenhaut, die Zwischenschicht u. die Haftfläche. Unter Außenhaut versteht er die obere Haut eines jeden einzelnen Anstrichs, so daß bei einem mehrfachen Anstrich auch verschiedene Außenhäute vorhanden sind, die er Haptogenmembranen nennt. Beim Durchschnitt einer Farbhaut, die aus mehreren Lagen Bleiweißanstrichen hergestellt ist, kann man durch spezif. Färbemethoden die einzelnen Haptogenmembranen u. Mk. sichtbar machen, woraus hervorgeht, daß das Bindemittel in der Außenhaut in einem anderen kolloidalen Zustand sich befindet als im Inneren. In der Zwischenschicht scheint die Quellfähigkeit ihren Sitz zu haben. Um diese auf ein Mindestmaß herabzusetzen, ist es zweckmäßiger, mehrere dünne Farbschichten aufeinander zu lagern u. jedem Anstrich genügend Zeit zum Trocknen zu geben als einen dicken Anstrich. Die Haftfläche muß einen saugenden Untergrund haben, jedoch darf dem Anstrichmittel nur soviel Öl entzogen werden, daß für die Verkittung der Pigmentteilchen noch genügend übrig bleibt. Auf Grund dieser Betrachtungen über den inneren Aufbau einer Farbschicht bespricht Vf. noch die Schnellprüfung von Anstrichen. (Farben-Ztg. 32. 1195—97.) BRAUNS.

Paul Nettmann, *Das nebellose Farbspritzen*. In Fortsetzung seiner Arbeit (vgl. S. 1371) bespricht Vf. die Theorie des Niederdruckspritzverf. u. beschreibt an Abb. kurz eine Reihe von Niederdruckspritzmaschinen. (Farben-Ztg. 32. 1371—73. Köln-Marienburg.) BRAUNS.

B. Alexandrow, *Einfachstes Verfahren zur Bestimmung fester Farbstoffe in angetriebenen Farben*. Man bestimmt das spezif. Gewicht der Farbe. Ist das spezif. Gewicht des reinen Farbstoffs u. des zum Anreiben dienenden Öls bekannt, so kann nach der Mischungsformel der Prozentgehalt an Farbstoff berechnet werden. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal Chimitscheskoi Promyslennosti.] 3. 1144—45. 1926.) BKM.

Charles B. Davis, New York, *Absorptions- und Entfärbungsmittel*. Man crackt ein schweres Destillat, mischt das entstehende leichtere Gas mit Luft u. läßt das Gemisch von einer porösen Kohle absorbieren. (A. P. 1 618 149 vom 14/12. 1923, ausg. 15/2. 1927.) KAUSCH.

Pittsburgh Plate Glass Co., Pennsylvan., übert. von: **Philip J. Hess sr.**, Kokomo, Indiana, *Polierrot*. Man erhitzt FeSO_4 , bis das Krystallwasser ausgetrieben ist u. Fe_2O_3 u. bas. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ sich gebildet hat u. mischt dann W. hinzu. (A. P. 1 618 086 vom 30/10. 1919, ausg. 15/2. 1927.) KAUSCH.

Robert M. Gerlach, Deutschland, *Anstrich- und Imprägniermittel*. Man digeriert Öle, Harze, Naphthensäuren oder Fettsäuren in (Teeröl- o. dgl.) Lsg., gegebenenfalls in der Wärme mit Metallsalzen (Cu-, Pb-, Hg-Salze). (F. P. 617 560 vom 15/6. 1926, ausg. 22/2. 1927.) KAUSCH.

XII. Kautschuk; Guttapercha; Balata.

J. Ch. Bongrand, *Der Kautschuk*. Übersicht über Gewinnung, Produktion (insbesondere in den französ. Kolonien) u. Verwertung. (*La Nature* 1927. 153—59. 206—09. 297—300.) BEHRLE.

A. Zimmermann, *Physiologische Betrachtungen über den Milchsafteerguß der Kautschukpflanzen*. Vf. betrachtet schematisch die Zusammenhänge zwischen den Milchsaftezellen u. den Parenchymzellen. Die Druckverteilung in den unverletzten Zellen hängt ab von den osmot., den hydrostat. Drucken in den beiden Zellarten, sowie von den Drucken, die die trennenden Membranwände u. der Rindendruck bewirken. Werden die Milchsaftezellen verletzt, so sinkt ihr hydrostat. Druck u. der Austritt des Milchsaftes u. seine Menge ist abhängig von den noch übrig bleibenden Größen der anderen Zellen. Über Einzelheiten s. Original. (*Kautschuk* 1927. 95—98. Berlin-Zehlendorf.) EVERS.

H. Staudinger, *Über die Chemie des Kautschuks*. Kautschuk besteht nicht aus einer einzigen Molekülart von hohem Mol.-Gewicht, sondern aus einem unendlich komplizierten Gemisch von Molekülen verschiedener Größe; z. B. können 100 Isoprenmoleküle im kleinsten Molekül vereinigt sein (Molgewicht 6800) oder auch 1000 Isoprenmoleküle im größten (Mol.-Gew. 68 000). Bei den niedrig molekularen Körpern, z. B. den Terpenen, hat man Trennungsmöglichkeiten durch Dest. u. Krystallisation. Diese Möglichkeit besteht beim Kautschuk nicht. Auch läßt sich durch Bromierung, wie z. B. beim Amylen, keine Trennung erzielen; denn die Nebenprodd. der Rk. sind nicht zu entfernen. Durch Addition von tertiären Phosphinen an Kautschukbromid stellt Vf. ein in W. ll. kolloides Kautschuksalz dar, das in organ. Lösungsm. unl. ist. Durch die Salzbdg. ist die kolloide Natur des Kautschuks nicht geändert, denn das Salz ist in W. dialysierbar. (*Kautschuk* 1927. 63—67. Freiburg i. Br.) EVERS.

Heinrich Feuchter, *Die Spiralstruktur des Kautschuks und über Schalenaggregate relativer Sättigungskapazität*. Isopren ist die kleinste Einheit, die im Kautschuk existenzfähig ist. Polymerisiert sich diese Einheit, so erfolgt das Aneinanderhaften nach allen Seiten in der Ebene, bis der Halt verloren geht u. sich das Gebilde zu einer Kugelschale orientiert. So entsteht das *Polyipren*. Dieses ist noch als hypothet. ungesätt. Verb. anzusehen. Durch weitere Polymerisation treten neue Kugelschalen auf (Schalenprinzip der Valenzbindung). Das entstehende Aggregat ist eine kolloid-elast. Einheit, ein Komolekül, u. stellt das Latexteilchen dar. Durch diesen Vorgang wird die Oberflächenspannung des Kautschuks derart gesteigert, daß die Oberfläche anfängt, die Anzeichen eines Krystallisationsvorgangs zu zeigen. Jede Kugelschale enthält einen bestimmten Sättigungsrest, den man sich in einem Punkt lokalisiert denken kann u. zwar im Sinne der Atombindung bei Molekülverbb. Durch Verfolgung dieses Bindungsprinzips über alle Schalen erhält man eine fortlaufende Verbindungslinie, die in eine gewisse Ordnung gebracht, eine Spirale darstellt (zentrisches Spiralliniensystem). Wendet man die in der Krystallstruktur vorkommende digonale Schraubenachse auf die Kugel an, so kommt man auf diese Weise zur zentrischen Spiralstruktur. Unterteilt man eine unendliche zentr. Spirale in Kugelschalen, so kann der Fall eintreten, daß bei einem bestimmten Verhältnis von Bauelement (Isoprenmolekül) zur Kugelschale bei einer gewissen Schalengröße die Kraft, die zum Aufbau dient, einen kleinsten Wert annimmt. Dann haben benachbarte Schalen entgegengesetzte Kräfte u. es bildet sich eine Gleichgewichtslage aus mit einer tangentialen Wachstumskraft. Das Bauprinzip derartiger Gebilde ist die exzentrische Spirale. Hiermit hört dieses Wachstum auf u. macht einem Wachstum höherer Ordnung Platz, das auf der Gebldg. des Kautschuks beruht. Das Charakteristische dieser Vorgänge ist das Vorhandensein einer einzigen Wachstumskraft, herrührend von nicht abgesätt. Valenzen. Sind die

Strukturelemente in einer solchen Anordnung vorhanden, daß sie durch keine einfachen geometr. Anordnungen sich zur Deckung bringen lassen, so erhält man die Struktur des amorphen Zustandes (Prinzip der kolloid-amorphen Spiralstruktur). Die Bausteine der amorphen Kolloide sind vielleicht geschlossene Schalenaggregate mit minimaler innerer Reibung u. maximal abgesätt. Bindungen. Aufgebaut kann man sich diese Stoffe denken durch Zusammenfassung konzentr. Spiralen zu konzentr. Schalenaggregaten. Das Kautschukgel entsteht durch Zusammenlagerung von Latexteilchen. Da an ihrer Oberfläche noch gewisse Restbeträge an Valenz übrig sind (ausgedrückt als Oberflächenspannung) entsteht durch Absättigung eine besondere Art Atombindung, die durch Lösungsmmm. zwar nicht wieder lösbar ist, die aber verschiebbar ist, analog der Wanderung von Valenzen in gewöhnlichen Molekülen. Wird die Bindung in gewissem Betrage rückgängig gemacht, so bildet sich an Stelle eines Berührungspunktes eine Flächenbindung aus unter Deformation der Teilchen. Ihren Ausdruck findet diese Erscheinung dadurch, daß die als Oberflächenspannung auftretende Wrkg. einer Kraft — Kovalenz — zugeschrieben wird. Diese kann entweder über eine ganze Kugeloberfläche wirken oder nur in einem Punkte (Valenzdifferential der Kovalenz). (Kautschuk 1927. 98 bis 101. Barmen-Lichtenplatz.) EVERS.

Heinrich Feuchter, *Die Schmelzlinie des gereckten Kautschuks und ihre Beziehung zur Dichte. Das elastische Zustandsgesetz.* (Vgl. S. 953.) Auf 1200% gereckter Rohkautschuk läßt sich durch W. wieder verkürzen. Vf. verfolgt diesen Vorgang durch Messung der D. u. bleibenden Dehnung bei verschiedenen Temp. Die daraus sich ergebenden Kurven sind gleich. Im Anschluß daran entwickelt Vf. seine Theorie über den Kautschuk u. seine Struktur weiter. (Kautschuk 1927. 23—28. Barmen-Lichtenplatz.) EVERS.

A. Malmey, *Die Guttapercha und ihre Anwendung in der Elektroindustrie. I. Die Guttapercha.* Eigg., Kultur, Gewinnung u. Handel der Guttapercha. (Rev. gén. Caoutchouc 2. No. 28. 9—13.) EVERS.

E. A. Hauser, *Über die direkte Verwendung von Latex in der modernen Kautschukindustrie.* Vf. bespricht die bekannten Nachteile des mit NH₃ konservierten Latex u. weist auf die Vorteile des nicht mit NH₃ präservierten *Revertex* hin. Dieser läßt sich für viele techn. Zwecke mit dem gleichen Erfolge verwenden wie eine Lsg. von Kautschuk in Bzn. (Rev. gén. Caoutchouc 3. No. 29. 5—8.) EVERS.

John Mc Gregor Robertson und **John Alexander Mair**, *Die Oxydation von Kautschuk.* Vff. oxydieren Kautschuk in Lsg. mit KMnO₄, sowohl in neutraler als auch alkal. Lsg. Die Oxydationsprodd. in neutraler Lsg. zeigen einen zunehmenden O-Gehalt, während in alkal. Lsg. keine derartige Gesetzmäßigkeit auftritt. Die Br-Aufnahme der Oxydationsprodd. ist meist geringer als sich aus den auf Grund der Analyse berechneten Formeln ergibt. In neutraler Lsg. entstehen an wl. Fettsäuren: Ameisensäure, Essigsäure, Lävulinsäure u. Oxalsäure; daneben bilden sich harzartige Säuren. In alkal. Lsg. ist die Ausbeute an Lävulinsäure höher als in neutraler Lsg., dagegen bilden sich weniger harzartige Säuren. Die Oxydation des Kautschuks durch KMnO₄ wird als Hydroxylierung aufgefaßt. Durch Oxydation von Kautschuk in Eisessig mit H₂O₂ wird ein Körper mit Alkoholeigg. gewonnen von der Formel C₅₉H₁₀₂O₁₆. Durch weitere Oxydation entsteht daraus ein Aldehyd u. eine Säure. Während der Oxydation des Kautschuks mit H₂O₂ entwickelt sich CO₂, entsprechend 1 Atom C auf 40—45 Atome C im ursprünglichen KW-stoff. Mit Chromylchlorid entsteht aus Kautschuk ein l. Harz mit Aldehydeigg., das in eine Säure verwandelbar ist u. ein unl. Harz, dem ähnliche Eigg. zukommen. Nebenbei bildet sich scheinbar etwas Lävulinaldehyd. (Journ. Soc. chem. Ind. 46. T 41—49. Glasgow, Univ., Chemistry Department.) EVERS.

Lothar Hock und **Siegfried Bostroem**, *Thermochemischer Vergleich verschiedener Rußarten*. Vorl. Mitt. Vf. messen die Benetzungswärme verschiedener Rußsorten mit Bzl. calorimetr. u. finden, daß mit Hilfe dieser Methode eine Tabellierung der im Handel befindlichen Rußsorten möglich ist. Die prakt. Erfahrung u. die techn. Verwertbarkeit der einzelnen Sorten bestätigt die Tabelle. (Kautschuk 1927. 21—22. Gießen.) EVERS.

P. Scholz, *Beitrag zur Kenntnis des Schwefels und zur Theorie der Vulkanisationsbeschleuniger*. S in der Schmelze besteht aus mehreren Modifikationen (S_λ , S_μ , S_π), die sich durch verschiedene hohe Aggregation unterscheiden. Beschleuniger vermögen die Einstellung des Gleichgewichts zu beschleunigen, was Vf. durch Best. des F. bei Ggw. verschiedener Beschleuniger erweist. Manche Beschleuniger wirken nur in Ggw. von ZnO bzw. Ölsäure oder dem Acetonextrakt des Kautschuks. Bei der Vulkanisation sind die Verhältnisse aber komplizierter, denn sonst müßten, nach des Vf. Methode gemessen, alle Beschleuniger gleichmäßig aktiv sein, was aber nicht zutrifft. Es lassen sich aber die Stoffe, die mit ZnO bzw. Ölsäure in S keine Depression des F. von 5° hervorrufen, als solche bestimmen, denen auch keine beschleunigenden Eigg. bei der Vulkanisation zukommen. (Kautschuk 1927. 101—03. Frankfurt a. M.) EVERS.

F. Boiry, *Über die Vulkanisation des Kautschuks durch den Schwefel*. (Vgl. S. 1892.) Die Vulkanisation in der Kälte von verd. Lsgg. von Kautschuk in Toluol geht — bei Beschleunigerzusatz — langsamer vor sich als die Vulkanisation im festen Zustande; die Übergänge finden nicht sprungartig, sondern allmählich statt. Ohne Beschleunigerzusatz tritt nur sehr langsam Vulkanisation ein. In Lsg. findet bei der Vulkanisation zunächst Bindung von S an den Kautschuk statt, dem ein Aggregieren des vulkanisierten Kautschuks folgt. Bei der Heißvulkanisation verlaufen beide Vorgänge gleichzeitig. S wirkt auf die Polymerisation des Kautschuks katalysierend; bindet aber nicht zwei Moleküle Kautschuk aneinander. Er stellt kein Kondensationsmittel vor. (Caoutchouc et Guttapercha 24. 13438—40.) EVERS.

P. H. Mitchell, *Der Einfluß einiger organischer Säuren auf die Vulkanisationsgeschwindigkeit von Kautschuk*. (Vgl. S. 1235.) Der Einfluß organ. Säuren in Kautschukmischungen bei Ggw. von ZnO zeigt sich weniger in einer Beschleunigung der Vulkanisation als vielmehr darin, daß die Zn-Salze das Pigment auflösen u. es dadurch wirksam machen. (Caoutchouc et Guttapercha 24. 13440—43.) EVERS.

H. Dannenberg, *Ultramikroskopische Studien zur Theorie der Vulkanisation*. Durch ultramkr. Beobachtung stellt Vf. fest, daß sich S schon bei 60° in Kautschuk auflöst. Bei fortschreitender Erhitzung scheidet sich eine kolloide Substanz aus; dies fällt mit dem Beginn der Vulkanisation zusammen. Beim Abkühlen scheidet sich S aus, der bei geringer Erwärmung krystallin, bei höherer aber amorph ist. Die Umwandlung des amorphen (S_μ) S in Krystalle erfolgt durch Diffusion. Wird kurze Zeit auf Vulkanisationstemp. gehalten, so scheidet sich S erst durch Einw. von kurzwelligem Licht aus, bei länger dauernder Vulkanisation aber auch dann nichts mehr. (Kautschuk 1927. 104—05. Frankfurt a. M.) EVERS.

Paul Alexander, *Über die Kennzeichnung und Prüfung von Kautschukregeneraten*. Vf. gibt eine Einteilung der verschiedenen Regeneratsorten u. bespricht die analyt. Erkennung desselben. Es sind dazu notwendig: 1. Die Best. des Acetonl., 2. das Verseifbare im Acetonunl., 3. bituminöse Zusatzstoffe u. 4. anorgan. Füllstoffe. Von physikal. Daten ist die D. u. besonders die Zerreißeftigkeit u. bleibende Dehnung zu messen. Aus diesen Zahlen im Vergleich mit der daraus berechenbaren Widerstandszahl ist eine Beurteilung eines Regenerats möglich. So wichtig diese Bestst. sind, so eignen sie sich nicht zur Grundlage einer Einteilung. Es müssen die analyt. Zahlen mit herangezogen werden. Als festsetzbare Vulkanisationsbedingungen (zur Best. der Eigg. der Vulkanisate) schlägt Vf. vor: 3% S-Zusatz, 3 at Heizdampf, 20 Min. Vulkanisations-

zeit. Zum Schluß stellt Vf. eine Tabelle für 3 verschiedenartige Regenerate auf. (Kautschuk 1927. 67—70. Charlottenburg.) EVERS.

L. Graffe, *Die Veränderungen der Kautschukringe in den Gasröhren*. Die Kautschukringe, die zum Abdichten der Gasrohre benutzt werden, verändern sich unter dem Einfluß von aus dem Gas kondensierten KW-stoffen, besonders Naphthalin. (Caoutchouc et Guttapercha 24. 13444—46.) EVERS.

Fritz Evers, *Schlämmanalyse von Füllstoffen*. Eine Reihe von Füllstoffen, wie Goldschwefel, MgCO₃, MgO, Gasruß, ZnO, S, PbO u. PbSO₄, werden im WIEGNERschen Schlämmapparat geschlämmt u. die erhaltenen Schlämme u. Verteilungskurven wiedergegeben. (Kautschuk 1927. 70—77. Siemensstadt.) EVERS.

XIII. Ätherische Öle; Riechstoffe.

Gino Pollacci, *Über die industrielle Campherkultur in Italien*. Die Campherkultur ist sowohl in Algerien als auch in dem kälteren Mittelmeergebiet, wo es an Sommerregen fehlt, techn. aussichtsreich. Cinnamomum Camphora läßt sich gut auf Laurus nobilis, noch besser auf Cinnamomum glanduliferum pfpfen. (Notiziario chim. nd. 2. 6—8. 1926. Siena, R. Ist. Botanico.) KRÜGER.

Ernest Tedesco, *Spanisches Spik-Lavendöl*. Der Einfluß der Dampfdestillation. Mit Dampf dest. Öle haben höhere D., stärkere Rechtsdrehung, geringeren Gehalt an acetylierbaren Bestandteilen u. geringere Löslichkeit als die über offenem Feuer dest. Öle. D₁₅ 0,9123, α_D = 2,50, Alkoholgehalt (ber. als Borneol) 32,5%, Cineolgehalt (nach KLEBER u. RECHENBERG) 35,5%, l. in 1—2,5 Vol. 70%ig. u. 1—5% Vol. 65%ig. A. (Perfumery essent. Oil Record 18. 44—45.) ELLMER.

C. Edward Sage, *Einige Bemerkungen über spanisches Spiköl*. Vf. erörtert die Gründe für die Verschiedenartigkeit der im Handel befindlichen Öle u. deren Verfälschungen u. vergleicht mit engl. u. französ. Lavendöl. (Perfumery essent. Oil Record 18. 45—46.) ELLMER.

P. Langlais, J. Goby und A. Reclaire, *Französisches Lavendöl, die Esterfrage*. 1. Vff. haben die Estersäuren des Lavendöls als Kalisalze gewonnen. Von den in Freiheit gesetzten Säuren bestanden 94% aus Essigsäure. 2. Bei der Unters. von Lavendölen auf feste Säuren wurde niemals Geruch nach Buttersäure wahrgenommen, während bei dem gleichen Vers. mit einem 40% Linalylbutyrat enthaltenden Riechstoffgemisch dieser deutlich wahrnehmbar ist. (Perfumery essent. Oil Record 18. 47—49. Grasse, Unters.-Lab. der A. G. TOMBAREL FRERES u. Hilversum [Holland], Wissenschaftl. Lab. der A. G. POLAK & SCHWARZ.) ELLMER.

C. Kleber, *Acetate im Lavendöl*. Die neuerdings aufgetauchten Behauptungen, daß das Lavendöl kein Acetat enthält, entbehren jeder wissenschaftlichen Grundlage. Vf. hat aus einem A.-Auszug von Lavendelkonkrete durch Verseifung mit 40%ig. NaOH die Säuren als Salze isoliert u. diese durch den F. 58—59° als Natriumacetat gekennzeichnet. (Amer. Perfumer essential Oil Rev. 21. 680.) ELLMER.

H. A. Schuette und B. P. Domogalla, *Fette Öle an Stelle von Alkohol in Citronenessenzen*. (Ind. engin. Chem. 18. 1254—57. 1926. — C. 1927. I. 1534.) BRAUNS.

R. Sornet, *Natürliches Menthol und synthetische Menthole*. (Vgl. S. 1757.) Beschreibung der Darst.-Methoden des Menthols durch Red. von Thymol u. Piperiton aus Eucalyptusöl. (Rev. Chim. ind. 36. 48—51.) ELLMER.

Otto Gerhardt, *Neuerungen auf dem Gebiete der für Phantasiedüfte brauchbaren Riechstoffe. Verwendungsbeispiele*. Einige neue Duftstoffe, wie Nerol, Nerolidol, Jasminaldehyd, „Exalton“ u. Parakresolphenylacetat, werden gekennzeichnet u. ihre nach Verss. des Vf. bestgeeignete Verwendung in bekannten Kompositionen geschildert. Gegenüberstellung einiger neuer u. alter Kompositionen. (Seifensieder-Ztg. 54. 189—90.) HELLER.

Fritz Schulz, *Moderne Parfümkompositionen*. Elf Kompositionsvorschriften. (Seifensieder-Ztg. 54. 190—91.) HELLER.

Ludwig Dávid, *Ein einfaches Verfahren zum Nachweis der Verfälschung ätherischer Öle mit Alkohol*. Der Fuchsinprobe des D. A. B. 6, die auch mit Wasserdämpfen positiv ausfallen würde, zieht Vf. die DAVYSche A.-Probe vor. 2 ccm äth. Öl werden mit 3 ccm W. gut durchgeschüttelt u. die filtrierte wss. Schicht mit DAVYS Reagens (2 g Molybdänsäure in 100 ccm konz. H₂SO₄) unterschichtet. Selbst 0,116% A. liefern noch (in einigen Stdn.) einen dunkelblauen Ring. Liefert das äth. Öl (Ol. Cinnamomi, Ol. Sinapis) selbst ähnliche Rkk., so sind nach obiger Methode 0,25—1% A.-Verfälschung noch bestimmt nachzuweisen. Bei äth. Ölen, die Aldehyd, einen Alkohol usw. enthalten, werden 2 ccm vorher mit 10 ccm PAe. geschüttelt u. filtriert. Das Filtrat wird wie oben weiter behandelt. Auch für fette Öle, Ä., Chlf. usw. geeignet. (Pharm. Ztg. 72. 56. Wien, Univ.) HARMS.

Quaker Oats Co., Chicago, übert. von: **Carl S. Miner**, Chicago, Ill., V. St. A., *Künstliche Riechstoffe*. Als solche werden *Furanderivv.* verwendet, wie die *Ester der Brenztraubensäure*, z. B. *Äthylpyromucinat*, evtl. in Mischung mit *aliphat. Alkoholen*. (A. P. 1 617 412 vom 26/12. 1922, ausg. 15/2. 1927.) OELKER.

J. D. Riedel Akt.-Ges., Berlin-Britz, *Fixiermittel für Riechstoffe, flüchtige Lösungsmittel u. dgl.*, gek. durch die Verwendung der aus ganz oder teilweise hydrierten oder polymerisierten Sperm- oder Döglingsölen mit Ätzalkalien erhaltlichen Verseifungsprodd. (D. R. P. 441 630 Kl. 23a vom 21/1. 1926, ausg. 5/3. 1927.) OELKER.

Félix Cola, *Dictionnaire de chimie des parfums*. Paris: les éditions de la Revue des marques 1927. (42 S.). 8°. 30 fr.

Horace Finemore, *The essential oils*. New York: Van Nostrand 1926. (895 S.). 8°. \$ 20.

A. Traveller, *Pour le parfumeur. Comment préparer extraits et eaux parfumées, laits et lotions de toilette, poudres, fards, pommades, cold-creams, bandolines, épilatoires teintures, capillaires etc.* Paris: Dunod 1926. (VIII, 187 S.) 8°.

XIV. Zucker; Kohlenhydrate; Stärke.

Emile Saillard, *Die Färbung der Produkte der Zuckerfabrikation*. Während 5 Kampagnen wurden an einem bestimmten Tage verschiedene Fabrikationsprodd. einer Reihe von Zuckerfabriken analysiert, u. zwar auf Trockensubstanz, Polarisation, Sulfatasche·0,9 u. Färbung. Der Teil der Trockensubstanz, der nicht der opt. Drehung entsprach, wurde als Nichtzucker angesehen, u. der Teil des Nichtzuckers, der nicht der Sulfatasche·0,9 entsprach, als organ. Nichtzucker bezeichnet. Die Färbung wurde mit einem Colorimeter nach DUBOSCQ an Lsgg. mit gleichem Nichtzuckergehalt (50 g im l) mittels einer auf den gleichen Farbton gebrachten Jodlsg. gemessen. Dabei ergab sich, daß von einem Jahre zum anderen die Färbung des organ. Nichtzuckers der Sirupe zwischen dem einfachen u. dem doppelten Wert variierte u. daß die auf organ. Nichtzucker bezogene Färbung in den Melassen 10-mal stärker als in den Sirupen, aber schwächer als in den Rohzuckern war. Es wurde der Schluß gezogen, daß der an den Krystallen (Nachprodd.) zurückgehaltene organ. Nichtzucker eine größere Menge färbender Bestandteile enthält als der der Melassen. (Compt. rend. Acad. Sciences 184. 291—93.) W. WOLFF.

Otto Pankrath, *Über stetige Schleudern*. Techn. Erläuterung ihrer Einrichtung u. Wirksamkeit an Hand von Skizzen. (Ztrbl. Zuckerind. 35. 274—76. 302—03. 330—31.) RÜHLE.

Josef Urban und Jar. Souček, *Die Bewertung der Rübensorten vom Standpunkte der Zuckerfabrikation*. Zweck der Arbeit ist die Erörterung des Kalkulationsverf. zur Ermittlung der Rübensorte, die der Zuckerfabrik den höchsten Reinertrag gewährt,

wenn die Fabrik sowohl gekaufte als auch eigengebaute Rüben verarbeitet. (Listy Cukrovarnické 45. 235; Ztschr. Zuckerind. čechoslovak. Rep. 51. 277—86.) RÜHLE.

J. Dochlenko, *Zuckerverluste beim Aufbewahren der Rüben*. Vf. hat planmäßige Unterss. über die Änderungen des Rüben gewichtes, der Zuckerverluste u. der N-haltigen Verbb. beim Aufbewahren der Rüben in der Mieten angesetzt. Vf. hat dabei festgestellt, daß die Rüben bereits auf dem Felde von Schimmelpilzen befallen werden u. daß deren Entw. stark gefördert wird durch ungenügende Reife der Rüben u. hohe Wärmestufe bei der Aufbewahrung der Rüben in Mieten. Richtige Köpfung u. Auswahl der Rüben beim Einmieten u. die Regelung der Wärmestufe in den Mieten können die Zuckerverluste beim Aufbewahren der Rüben vermindern u. die Rüben in gesundem Zustande bis zum Schlusse des Betriebes erhalten. (Zapiski 1926/27. Bd. IV. 77—86; Ztrbl. Zuckerind. 35. 301—02.) RÜHLE.

F. Neuwirth, *Elektrometrische Feststellung der „Vitalität“ des pflanzlichen Gewebes und Messen der Toxizität einiger Gifte gegenüber der Rüe*. Die verwendeten App. werden nach Einrichtung, Wirksamkeit u. Handhabung erörtert u. die angestellten Verss. eingehend besprochen. Es zeigt sich, daß die elektr. Leitfähigkeit des pflanzlichen Gewebes beim Absterben zunimmt. Der dem elektr. Strom geleistete Widerstand ist eine besondere vitale Rk. der Pflanzen, die mit den Permeabilitätsänderungen für Immersionslsgg. unmittelbar nicht zusammenhängen muß. Die Leitfähigkeitsänderungen erfolgen bereits infolge des Absterbens des Gewebes unabhängig von der durch die Elektrolyte in der Umgebung des Gewebes verursachten Änderung der Leitfähigkeit. In der Phytopathologie kann man mit diesem Verf. im voraus erkennen, ob die manche Tiere sicher tötenden u. zu Bodeninjektionen verwendeten Stoffe (SO₂, NH₃, CS₂, Chl., Cl-Pikrin, Ä., CO₂, Naphthalin, p-Dichlorbenzol) nicht auch die Zellen des pflanzlichen Gewebes vernichten. Ferner können hiernach auch die bereits in den Rübenhalden erkrankten oder erhitzten Rüben von den gesund gebliebenen unterschieden werden. (Listy Cukrovarnické 45. 61; Ztschr. Zuckerind. čechoslovak. Rep. 51. 249—57.) RÜHLE.

Siegfried Kühn, *Ein Beitrag zur Arbeit mit Entfärbungskohlen*. Vf. erörtert, ob die Vorfiltration der Klären bei der Schichtenarbeit ein Nachteil oder beim Einmaischverf. ein Vorteil ist. (Ztschr. Zuckerind. čechoslovak. Rep. 51. 271—72. Uhorská Ves.) RÜHLE.

Ferdinand Kryž, *Über die Temperatur des Sättigungsgases an seiner Verbrauchsstelle*. Bei 3 je 10-tägigen Versuchsperioden betrug diese Temp. je 40,5—47° (Außentemp. 18,0—25,0°), 37,0—41,0° (Außentemp. 3,0—12,5°), 38,5—43,5° (Außentemp. —7,0 bis +3,0°). Die Schwankungen der Temp. der Sättigungsgase (37—47°) überschreiten trotz der hohen Unterschiede der Außentemp. nicht den Betrag von 10°. Der Geh. des Gases an CO₂ betrug bei über 40° Gastemp. immer über 30 Raum-%. (Ztschr. Zuckerind. čechoslovak. Rep. 51. 290—92.) RÜHLE.

John W. Schlegel und **J. P. Manley**, *Einige interessante Inkrustationen in Zuckersiedereien*. Vf. berichtet über die Zus. von Ablagerungen an Filtern, Rohrleitungen usw. einer Zuckerraffinerie. (Ind. engin. Chem. 19. 219—21. Long Island City, N. Y.) JUNG.

Chr. Mrasek, *Die Melasse als Prüfstein des Zuckerfabrikbetriebes*. Vf. zieht aus den Ausführungen CLAASSENS (S. 1239) die Nutzenanwendung für die etwas anders gelagerten Verhältnisse der tschechoslovak. Zuckerindustrie. (Ztschr. Zuckerind. čechoslovak. Rep. 51. 257—59. Pečky.) RÜHLE.

J. Vondrák, *Über die Bestimmung der Amide in Zuckerfabrikprodukten*. Es wird zunächst gezeigt, daß das bisher hierfür gebräuchliche SCHULZESCHE Verf. (saure Hydrolyse in Ggw. von Saccharose) zu geringe Werte gibt, die durch Bldg. unl. N-haltiger, brauner, der Fuskazinsäure entsprechender Huminsubstanzen erklärt werden können. Auf Grund umfassender Verss., die eingehend besprochen werden, schlägt

Vf. ein zuverlässiges Verf. vor, das auf der Fällung der Amide, der NH₄-Salze u. des größten Teiles der Aminosäuren mit Mercuriacetat u. Na-Carbonat beruht. Um die Amide zu bestimmen, wird der Hg-Nd. saurer Hydrolyse unterworfen, das Gemisch mit MgO alkal. gemacht u. in Ggw. von MgSO₄ u. Na₂S₂O₃ dest. Um das ursprüngliche NH₃ zu bestimmen, dest. man im Vakuum den Hg-Nd. nach Verrühren in W. in Ggw. von MgO, MgSO₄ u. Na₂S₂O₃. (Listy Cukrovarnické 45. 27; Ztschr. Zuckerind. čechoslovak. Rep. 51. 261—71.) RÜHLE.

Nicolaas Nobel, Pasoeroean, Java, *Zerkleinerung von Zucker enthaltenden Stoffen* (Zuckerrohr). Man führt die Stoffe in einer M. über ein Band ohne Ende von einer Mühle zur anderen u. bringt dabei die Macerationsfl. auf. (A. P. 1 617 962 vom 18/8. 1926, ausg. 15/2. 1926. Niederländ. Ost-Ind. Prior. 26/9. 1924.) KAUSCH.

Charles B. Davis, New York, *Reinigen von Kohlenhydrate enthaltenden Lösungen*. Man behandelt die Lsgg., z. B. Zuckerlsgg. mit Eisentannat, das evtl. in den Lsgg. selbst aus dem darin enthaltenen Fe gebildet werden kann, u. filtriert sie alsdann durch Entfärbungskohle. (A. P. 1618148 vom 21/2. 1923, ausg. 15/2. 1927.) OELKER.

Paul Joseph Théophile Morizot, Frankreich (Somme), *Reinigen von Zuckersäften*. Bei dem bekannten Saturieren der Säfte mit CO₂ nach der Behandlung mit Kalk wird ein Teil der CO₂ durch H₃PO₄ oder ein l. monobas. Phosphat ersetzt. (F. P. 609 731 vom 21/1. 1926, ausg. 20/8. 1926.) OELKER.

Industrial Technico Corp., Schenectady, N. Y., übert. von: **William C. Arsem**, Schenectady, *Fructose*. Man erhält konz. Fructosesirup, indem man gereinigtes Inulin der Einw. von weniger als 70⁰/₀ W. u. überschüssiger organ. Säure, die hinreicht, eine Konz. von H⁺ von etwa $\frac{5}{100} - \frac{15}{1000}$ -n. in der Mischung von Inulin u. W. hervorzurufen, u. erhitzt das Gemisch, um das Inulin in Fructose überzuführen. (A. P. 1 616 172 vom 12/7. 1921, ausg. 1/2. 1927.) KAUSCH.

Q. A. D. Emmen, Rietsuikerfabrieken op Java en hare machinierieen. Handboek voor geïnteresseerden bij de rietsuikerindustrie. 3e, vermeerderde en verbeterde druk 2 dln. Tegal, [Bilthoven]: Drukkerij J. D. de Boer. (XVI, 429; X, 379 S.) gr. 8^o. Geb. (2 bdn.) f 22.—

XV. Gärungsgewerbe.

Sidney W. Dean, jr., *Neuzeitliche Alkoholgewinnung aus Zuckersirup*. Die heute im Großbetrieb angewandten Gärungsmethoden u. die Rektifikation des Alkohols im kontinuierlichen Betrieb werden beschrieben, auf die Bedeutung des Alkohols als Rohstoff, Lösungsm. u. Betriebsstoff wird hingewiesen. (Chemicals 26. Nr. 25. 3—9. 1926.) FRIEDMANN.

E. Huber, *Bier und Bierbereitung bei den Völkern der Urzeit*. (Vgl. S. 1761.) Vf. bespricht das gehopfte Bier in der Frühgeschichte der europäischen Völker. (Allg. Brauer- u. Hopfen-Ztg. 67. 271—77.) RÜHLE.

H. Lüters und **S. Nishimura**, *Über den Einfluß des Brauwassers auf die Acidität und das Pufferungsvermögen der Würze*. Vff. haben festzustellen versucht, wie das Brauwasser bei verschiedenen Malzen das Pufferungsvermögen beeinflusst u. dieses wieder mit der Menge der Phosphate in Verb. steht. Die Verss. bringen gegenüber der Arbeit von W. WINDISCH u. KOLBACH (Wchschr. Brauerei 43. 423; C. 1926. II. 3120) nichts wesentlich neues, ergänzen sie aber in experimenteller Beziehung. (Wchschr. Brauerei 44. 124—25. München.) RÜHLE.

F. E. B. Moritz und **D. H. F. Fuller**, *Über die Beziehungen des Auflösungsgrades des Malzes zur Haltbarkeit des Bieres*. (Journ. Inst. Brewing 32. 269; Wchschr. Brauerei 44. 125—28. — C. 1927. I. 1897.) RÜHLE.

L. Eberlein, *Der gegenwärtige Stand der Gärungsgewerbeindustrie in Deutschland*. Übersicht. (Chem.-Ztg. 51. 177—78. 198—99. Leipzig.) JUNG.

H. Wüstenfeld und **C. Luckow**, *Versuche über die Verteilung des Aufgusses auf den Siebböden der Essigbildner.* — *Quellversuch mit Siebbodenholz.* Die Verss. ergeben, daß trotz scheinbarer Gleichmäßigkeit der durch die Siebbodenlöcher herabfließenden Maischestrahlen doch deutlich meßbare Unterschiede in der Verteilung der Fl. nachweisbar sind, die je nach der Aufgußweise gewissen Schwankungen unterliegen. (Dtsch. Essigind. **31.** 85—86. 97—98.) RÜHLE.

Pouget und **Bonnier**, *Die Moste Algiers der Ernte 1926.* Es werden die Ergebnisse der Unters. von 88 Mosten angegeben nebst den zugehörigen Bemerkungen über Lage, Art u. Besonderheiten des Bodens, über die Art der Weinstöcke, über die klimat. Verhältnisse des Jahres u. zur Zeit der Lese, Zustand der Trauben, Ertrag im Mittel vom ha, Verff. der Kellerwirtschaft u. über Zusätze. Das Jahr war besonders trocken, weshalb die Ernte der Menge nach geringer war als im Jahr 1925. Andererseits schützte die Trockenheit die Weinberge vor Krankheiten, so daß man erwarten kann, daß der Wein seiner Güte nach besser als der von 1925 sein wird. (Ann. Falsifications **20.** 91—104.) RÜHLE.

W. Matzka, London, *Fortpflanzung von Fermenten.* Die zur Vergärung von wss. Extrakten von Früchten u. ähnlichen Pflanzenstoffen dienenden Fermente werden in kleineren Teilen dieser Extrakte unter Zusatz von etwa 12% A. gezüchtet. Während der Gärung in diesem Medium wird das Verhältnis von Zucker u. Säure durch Zusatz entsprechender Säuren oder Alkalien u. Zucker konstant erhalten. Das gezüchtete Ferment wird abfiltriert, mit einer wss. Lsg. von 12% A., 1% Weinsäure u. 3% Glycerin geschüttelt, dann wieder filtriert, mit einer 2%ig. wss. Lsg. von Glycerin, hierauf mit W. gewaschen u. schließlich im Vakuum getrocknet. (E. P. **259 895** vom 8/4. 1925, ausg. 11/11. 1926.) RÖHMER.

Société Anon. des Distilleries des Deux-Sèvres, Frankreich, *Gleichzeitige Entwässerung und Reinigung von Alkohol.* Um den A. zu entwässern u. zu reinigen, werden gegebenenfalls darin enthaltene Säuren u. Äther neutralisiert u. verseift in der Entwässerungskolonnen, oder die gebildeten organ. Salze werden am Fuß der Hilfskolonne dem A. entzogen. (F. P. **617 042** vom 3/6. 1926, ausg. 12/2. 1927. Belg. Prior. 4/6. 1925.) KAUSCH.

F. Carpentieri, *Analisi enochimica.* Casale Monferrato: fratelli Ottavi (Miglietta, Milano e C. succ. Cassone) 1926. (XVI, 328 S.) 16°. Bibliotheca agraria Ottavi. vol. 136. L. 16.—

G. Chabot, *Chimie analytique des industries de fermentations.* Tome I. Gent: Ad. Hoste 1927. (816 S.) 100 fr.

XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

Johs. Scheiber, *Zur Frage der Polymerisation beim Trocknen fetter Öle.* Ein Vergleich der Trockeneigg. der 4 Typenvertreter fetter Öle, des Holz-, Lein-, Mohn- u. Mandelöls, zeigt, daß diese im direkten Verhältnis zum Grade ihrer Ungesättigtheit stehen. Im Gegensatz zu AUER (S. 821) hält Vf. den Trockenvorgang nicht für einen kolloidchem., sondern für einen chem. kolloiden Vorgang, bei dem die resinophoren Gruppen von besonderer Bedeutung sind. Verss. haben gezeigt, daß Öle mit solchen Gruppen auch bei Ggw. von negativen Katalysatoren zu guten Filmen trocknen. Es muß also dabei eine Art Polymerisation stattfinden. Die Verhältnisse liegen bei der Eläostearinsäure u. Butadien ähnlich wie beim Styrol. Beim Leinöl u. schwächer beim Mohnöl erfolgt ein Trocknen erst nach entsprechender chem. Umwandlung der aktionsfähigen Komplexe durch den O. Vf. sieht die Verss. von WOLFF u. AUER (Farben-Ztg. **31.** 1239. 1240; C. 1926. I. 2854), nach denen das Leinöl ohne O trocknen soll, nicht als beweisend an. Beim Mandelöl erklärt sich das fehlende Trocknungs-

vermögen durch den Mangel an Gruppierungen, die durch chem. Umwandlung durch O resinophor werden können. (Farbe u. Lack 1927. 75—76.) BRAUNS.

Hans Wolff, *Die Natur des harzigen Zustandes*. Im Hinblick auf die Arbeit von SCHEIBER (vgl. vorst. Ref.) behandelt Vf. die Frage der Existenz resinophorer Gruppen. Eine Definition des Begriffs Harz ist infolge der verschiedenen chem. Zus. der verschiedenen Harze u. ihrer verschiedenen physikal. Eigg. nicht möglich. Der Harzcharakter ist keine Wesens-, sondern eine Zustandseigenschaft. (Farbe u. Lack 1927. 125.) BRAUNS.

J. Scheiber, *Nachschrift zu der Arbeit „Die Natur des harzigen Zustandes“ von Hans Wolff*. In einer Nachschrift auf die Arbeit von WOLFF (vgl. vorst. Ref.) betont Vf., daß er zu zeigen vermocht hat, eine Definition des harzigen Zustandes zu geben, die sämtlichen Eigg. der Harze Rechnung zu tragen vermag. Vf. kennzeichnet sodann noch den Begriff resinophor näher. (Farbe u. Lack 1927. 125—126.) BRAUNS.

Hans Wolff, *Gedanken über den Trocknungsvorgang*. I. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. betont nochmals, daß Leinöl auch unter Ausschluß von O trocknen kann u. glaubt, daß das Trocknen an der Luft von dem in inerte Atmosphäre scharf voneinander getrennt werden muß. Wenn viele Öle nicht trocknen, so liegt das daran, daß die Rkk., die sich bei dem Trocknen abspielen, zu langsam verlaufen oder zur Bldg. niedermolekularer, freier Fettsäuren führen, deren großes Dispergierungsvermögen die Bldg. von Gelen verhindert. Vf. vergleicht sodann den Standpunkt von AUER mit dem von SCHEIBER u. findet, daß sich die Anschauungen beider nur dadurch unterscheiden, daß SCHEIBER eine Polymerisation annimmt, wo AUER von Aggregation spricht. (Farbe u. Lack 1927. 134. Berlin.) BRAUNS.

J. Scheiber, *Gedanken über den Trocknungsvorgang*. II. Bemerkungen zu der Abhandlung von WOLFF (vgl. vorst. Ref.). (Farbe u. Lack 1927. 135—36. Leipzig.) BRAUNS.

I. Kitajew, *Über die Zusammensetzung des hydrierten Rüböls (Talgins)*. Durch fraktionierte Krystallisation der Fettsäuren des Talgins aus A. u. durch fraktionierte Fällung derselben mit CaCl₂ wurde Behensäure nachgewiesen. Die Zinksalze der Säuren wurden in einen in Ä. l. u. einen in Ä. unl. Anteil getrennt u. für jeden wurde die JZ. bestimmt. Unter Annahme, daß Talgin außer der Behensäure nur noch Rapin-, Eruca- u. Stearinsäure enthält, wurden ihre Mengen (10%, 11%, 42%, 34%) berechnet. Bei Hydrierung des Rüböls wird Rapinsäure vorwiegend vor Erucasäure angegriffen. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal Chimitscheskoi Promyslennosti.] 3. 1150. 1926. Charkow, Techn. Inst.) BIKERMAN.

J. S. Long und **Graham Wentz**, *Verlauf der Molekularvergrößerung beim Kochen von Leinöl und chinesischem Holzöl*. (Vgl. Ind. engin. Chem. 17. 905; C. 1926. I. 790 u. S. 2016.) Vff. dehnen ihre früheren Verss. mit Leinöl auf chinesisches Holzöl aus. Durch Verwendung verschiedener Lösungsm. erhalten sie mit Hilfe der Gefrierpunktm.-erniedrigung vergleichbare Resultate. Durch Extraktion mit h. Lösungsm. gelingt es auch, die Mol.-Gew. von sehr dicken Ölen nach derselben Methode zu bestimmen. Vff. haben weitere Beweise dafür erhalten, daß beim Kochen von Leinöl Kondensationsrkk. vor sich gehen. Zum Schluß untersuchen sie noch die Einw. von S auf kochendes Leinöl u. finden, daß dadurch das Mol.-Gew. sehr rasch wächst. (Ind. engin. Chem. 18. 1245—48. 1926. Bethlehem [Pa.], Lehigh Univ.) BRAUNS.

R. Jürgen, *Trübes Leinöl*. Außer den Trübungen, die durch mechan. Verunreinigungen, Saatreste, Feuchtigkeitsspuren oder Beimengungen hochschmelzender Stearine hervorgerufen werden, kommt eine natürliche Trübung im rohen Leinöl, durch Phosphate oder stickstoffhaltige Verbb. vor u. eine künstlich erzeugte Trübung, die aus Mg-, Ca- u. vielleicht auch aus Metallverbb. des Leinöls bestehen kann. (Farben- u. Lackztg. 32. 1257.) BRAUNS.

Kurt Brauer, *Wertbestimmung von Sauerstoffwaschmitteln*. Mit Persil, Seife u. Seifenpulver wurden Wasch- u. Fleckentfernungsverss. angestellt. Hinsichtlich der Fleckentfernungskraft ist das O₂-haltige Waschmittel Persil den anderen zum Vergleich herangezogenen überlegen. Die Äußerungen über die schädliche Wrkg. von Cu sind übertrieben. Auch nach Verss. in Waschanstalten kann von einer Schädlichkeit des Persils im Gegensatz zu andern Waschmitteln oder den sonst gebräuchlichen nicht gesprochen werden. (Melliands Textilber. 8. 166—68. 277—79.) SÜVERN.

M. F. Lauro, *Kalkseifen in Olivenölsatz*. Bei der nach der Börsenmethode (vgl. TREVITHICK etc., Journ. Oil Fat Ind. 3. 128; C. 1926. II. 130) vorgenommenen Analyse von einigen Olivenölsatzmustern war nicht gefunden worden, daß darin ca. 30% Metall-, vorwiegend Ca-Seifen enthalten waren. Grund: diese sind in h. CS₂ oder h. Ä. l. u. fallen beim Abkühlen der CS₂-Lsg. nicht aus. Da insbesondere Kalkseifen für die Herst. von Textelseifen unerwünscht sind, so empfiehlt sich im Zweifelsfalle ihre Best., worauf hoher Aschengehalt (höher als ca. 0,15%) hindeutet. — Die Herkunft der Kalkseifen ist unsicher. Vielleicht wurde mit Kalk die freie Säure des Öles abgestumpft. (Journ. Oil Fat Ind. 4. 75—76. 80. New York, Produce Exchange.) HELLER.

R. B., *Über die Haftbarmachung von Wohlgerüchen in Feinseifen*. Vf. hat in Betriebsverss. festgestellt, daß die von SCHIMMEL & Co., Miltitz b. Leipzig hergestellten „Fixoresine“ bei guten Löslichkeitseigg. die Farbe von Feinseifen nicht beeinträchtigen u. die Duftstoffe gut haftbar machen. Es läßt sich eine Ersparnis an eigentlichen Fixateuren erzielen u. die in „Seifenölen“ enthaltenen Resinoide können entbehrt werden. (Dtsch. Parfümerieztg. 13. 66—68.) HELLER.

J. Augustin, *Moderne und hygienische Gesichtscreme-Grundmasse*. Sogenannte „fettfreie“ Cremes werden verworfen. Empfohlen werden feine Emulsionen bester nichttrocknender Öle u. Wachse in gequellten Stoffen wie beispielsweise Stärke. Alkalien oder Borax sind zu vermeiden. (Seifensieder-Ztg. 54. 191.) HELLER.

Hans Wolff, *Allgemeine Bemerkungen zur Fett- und Öluntersuchung*. Zur ersten Orientierung sind VZ. u. n_D die wichtigsten Zahlen. Ihnen müssen sich Spezialrkk. anschließen, die sich auf charakterist. Bestandteile beziehen. Zwei Beispiele aus der Praxis (Leinöl mit Rübölverschnitt) bekräftigen das. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 24. 91—93.) HELLER.

Theodor Sabalitschka und **Heinrich Jacobson**, Deutschland, *Herstellung antiseptisch wirkender Seifen, Mundwässer, Salben oder Pasten*. Man versetzt die bzgl. Grundlagen mit den Alkylestern der *m*- oder *p*-Oxybenzoesäure. — Diese Ester sind ungiftig, geruch- u. geschmacklos, sowie als feste, kristallisierbare Stoffe leicht dosierbar. Die mit ihnen hergestellten Kosmetika besitzen eine ausreichende antisept. Wrkg. (F. P. 611 170 vom 12/12. 1925, ausg. 22/9. 1926. D. Prior. 24/12. 1924.) SCHOTT.

Papeteries Navarre, Lyons, Frankr., *Flüssige Harzseifen*, welche zum Leimen von Papier dienen können, werden dadurch erhalten, daß man ohne Anwendung von Hitze, eine NaOH-Lsg. über Harzstücke leitet. (E. P. 263393 vom 28/5. 1926, ausg. 20/1. 1927. Prior. 10/4. 1926.) OELKER.

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

W. E. Phillips, *Die Verwendung von Alkali in der Textilindustrie*. Nach einigen allgemeinen Angaben über den Verbrauch von Alkali in den verschiedenen Industrien, bespricht Vf. die neueren Methoden zur Herst. von Atznatron u. seine Verwendung in der Textilindustrie, in der Kunstseidenindustrie, zur Herst. von Bleichlaugen u. zur Mercerisation. (Amer. Dyestuff Reporter 16. 155—58. Charlotte [N. C.]) BRAUNS.

I. Soudier, *Das Streichen von Geweben für wasserdichte Kleiderstoffe*. (Vgl. S. 1388.) Auftragen der Gummilsg. u. Vulkanisation. (Caoutchouc et Guttapercha 24. 14443 bis 14444.) EVERS.

Martin W. Neufeld, *Das Älteste über Spinnenseide*. Auszug aus einer 1711 in Leipzig erschienenen Schrift, welche ein von FRANÇOIS XAVIER BON DE ST. HILAIRE angegebenes Verf. beschreibt, aus den von Spinnen um ihre Eier gesponnenen Kokons einen Spinnstoff zu gewinnen. (Kunstseide 9. 138.) SÜVERN.

Alois Herzog, *Das neueste über Raupenseide*. Die unter dem Namen *Setalana* in den Handel gebrachte Anapheseide wird in ihren chem. u. physikal. Eigg. beschrieben. Bemerkenswert ist die chem. Widerstandsfähigkeit dieser Seide. Charakterist. ist ihr Verh. in Kupferoxydammoniak, worin sie quillt, ohne sich stark zu verdicken u. worin sie in kurze Stücke zerfällt. Die Reißfestigkeit ist an sich sehr beträchtlich, die Bruchdehnung verhältnismäßig gering. (Kunstseide 9. 139—40. Dresden.) SÜVERN.

John Campbell, *Harze in der Papierfabrikation*. Vf. bespricht den Einfluß des Harzes im Holz auf das Eindringen der Kochlauge in die Hackspähne u. zeigt, daß bei Ggw. von Salzen, wie Na_2SO_3 u. Türkischrotöl das Eindringen der Lauge erleichtert wird. Weiter werden Schwierigkeiten behandelt, die durch Harz an Papiermaschinen verursacht werden. Die Abscheidung von Harz an der Papiermaschine ist von der $[\text{H}^+]$ des Papierbreies abhängig, die durch Zugabe von $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ eingestellt werden kann. (Paper Ind. 8. 1912—13.) BRAUNS.

M. Oppenheimer, *Farbstoffe in der Papierindustrie*. Es werden saure u. bas. Farbstoffe, Eosine, direkt färbende, Schwefel- u. Körperfarbstoffe auf ihre Brauchbarkeit zum Färben von Papier oder von Papierbrei besprochen. (Farbe u. Lack 1927. 115.) BRAUNS.

W. Scharkow, *Über den Einfluß von Beimengungen auf die Mercerisierung der Sulfitcellulose*. Es wurde die Verteilung von NaOH zwischen W. u. darin eingetauchter Rohcellulose bestimmt. Mit steigender Konz. von NaOH in W. nimmt die durch eine Gewichtseinheit Cellulose aufgenommene Menge NaOH erst langsam, dann sehr rasch, sehr langsam u. schließlich mit der Anfangsteilheit zu. Das Gebiet des raschen Anstieges entspricht der starken Quellung der Cellulose, die dabei viel NaOH -Lsg. einschießt. NaCl u. andere Salze u. noch mehr A. u. Glycerin schwächen die NaOH -Aufnahme im Gebiet der starken Quellung (wohl auch die Quellung selber) ab. KOH wird schwächer aufgenommen, als NaOH . Die Menge NaOH , die aus gequollener Cellulose ausgepreßt werden kann, wird durch NaCl , Na_2CO_3 , noch mehr durch Na -Acetat erhöht. Die NaOH -Aufnahme ist bei tieferen Tempp. größer; bei 10° ca. 3-mal, als bei 100° (vom Ref. nach der Kurve im Original geschätzt). — Reine Cellulose zeigt den starken Quellungsanstieg nicht. Daß er keine notwendige Voraussetzung der Mercerisierung bildet, folgt auch daraus, daß die Cellulose, deren Quellung um den von der starken „sekundären“ Quellung herrührenden Betrag künstlich verringert worden war, dennoch normales Xanthogenat lieferte. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal Chimitscheskoi Promyslennosti.] 3. 1148—49. 1926. Fabr. „Viscoser.“) BKM.

A. W. Schorger, *Die Gelatinierung der Lignocellulose*. III. Die Viscosereaktion. (II. vgl. Ind. engin. Chem. 16. 141; C. 1924. II. 130.) Mittels der Viscoserk. unter gleichzeitigem Mahlen werden von Eschenholz annähernd 92%, von Weißkiefer 70% gel. Das Lignin von Weißkiefer war löslicher als das von Esche. Cellulose ist leichter vom hydrolysierten als vom umbehandelten Holz zu trennen. Die KW-stoffe wurden nie vollständig vom Lignin getrennt. Von letzterem geht ein großer Teil mit den KW-stoffen in Lsg. (Ind. engin. Chem. 19. 226—27. Madison, Wis.) JUNG.

—, *Verwertung von Abfallstoffen*. Es wird die Verwendung von Sulfitablauge zur Herst. von Emulsionsmassen, von Imprägnierungsstoffen, als Ersatz für Harzöl, ferner die Verwendung von Tallöl zur Herst. von wasserabstoßenden, dichtenden oder zur Abwehr von Witterungseinflüssen, Bakterien usw. dienenden Überzugs-

massen u. Vorschriften dafür, der Ersatz des Tallöl durch Kopalöl nach dem Verf. F 56 946, die Verwendung der bei der Petroleumreinigung abfallenden Säureharze zur Herst. von Prodd. von emulgierenden, klebenden, plast. u. flüssigkeitsabstoßenden Eigg. u. die Herst. eines Schellackersatzes aus Harzsäuren nach dem D. R. P. 337 903 (C. 1921. IV. 360) beschrieben. (Farbe u. Lack 1927. 116. 127.) BRAUNS.

H. Sommer, *Die Unterscheidung der Kunstseidearten*. Bekannte chem. Unterscheidungsmethoden werden besprochen. (Ztschr. ges. Textilind. 30. 126—27. Berlin.) SÜVERN.

H. Wilbert, *Der Energiebedarf in Kunstseidefabriken*. Für eine Fabrik mit 1000 kg Tagesproduktion wird die erforderliche Energiemenge für die einzelnen Abschnitte des Herstellungsganges besprochen. (Kunstseide 9. 125—32. Berlin.) SÜV.

Hermann Jentgen, *Technisches und Wirtschaftliches aus der amerikanischen Kunstseideindustrie*. Die gemachten Angaben beziehen sich hauptsächlich auf die Viscosoidherst. (Papierfabrikant 25. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure. 97—102. Berlin-Lichterfelde.) SÜVERN.

Gerhard zum Tobel, *Lösungsvorgänge bei der Kunstseidenherstellung*. Bei der Herst. von Spinnlsgg. ist eine der Hauptaufgaben die Erzielung einer optimalen Teilchengröße oder eines optimalen Verhältnisses der Teilchen, wobei die Quellungsigg. dieser Teilchen eine Rolle spielen. Notwendig ist ein schonender Abbau der Cellulose zur Erhaltung einer gewissen Struktur, die für die mechan. Eigg. der Faserstoffe von grundlegender Bedeutung ist. Bei den meisten Kunstseiden ist eine Faserstruktur mittels des Röntgendiagrammes zu erkennen. Eine quantitative Auswertung dieses Faserdiagramms im Hinblick auf die mechan. Eigg. der Kunstseiden ist heute noch nicht möglich, auf Grund des Faserdiagramms läßt sich nicht sagen, daß eine Kunstseide bessere Eigg. hat als eine andere. Bei der Erzeugung der Kunstseiden liefert die Technik wohl mit großer Kunst ein Prod. mit bemerkenswerten Eigg., dieses Prod. ist aber doch noch nicht in vollem Sinne ein Kunstprod., sondern nur ein Umwandlungs- oder Veredelungsprod. der von der Pflanzelle erzeugten charakterist. aufgebauten Cellulosefaser. (Seide 32. 101—03. Krefeld.) SÜVERN.

Kurt Götze, *Die Unterscheidung der Kunstseiden*. II. (I. vgl. S. 1390.) Chem. Rkk., capillaranalyt. Nachweise u. Unterschiede im Quellungsvermögen lassen Unterschiede in der Herstellungsart der verschiedenen Kunstseiden erkennen. Unterschiede zwischen den einzelnen Marken derselben Art lassen sich aus den Faserquerschnitten nachweisen. Aus der Querschnittsform lassen sich keine Schlüsse auf die Qualität der Kunstseide ziehen, sondern nur auf die Art der Herst. (Seide 32. 97—100.) SÜV.

Fritz Junge, *Die Acetatkunstseide als Effektsaden*. Die für die verschiedenen Faserstoffkombinationen in Betracht kommenden Färbeverff. sind geschildert. (Ztschr. ges. Textilind. 30. 131—32.) SÜVERN.

A. Schneevoigt, *Das Drucken auf Acetatseide*. (Chemicals 27. No. 9. 19—20. — C. 1927. I. 184.) SÜVERN.

W. Weltzien, *Glanzstreifen und Boldern in kunstseidenen Geweben*. II. Mitt. über mechanische Eigenschaften der Kunstseiden. (I. vgl. Seide 31. 387; C. 1926. II. 2646.) An einer größeren Anzahl von Lichtbildern werden die äußeren Kennzeichen von Glanzstreifen veranschaulicht u. Spannungsunterschiede dafür verantwortlich gemacht. Die Titerprüfung ergab in den meisten Fällen eigentlicher Glanzstreifen keine Unterschiede zwischen glänzenden u. n. Fäden. Unterschieden der Drehung wurde eine wesentliche Bedeutung nicht zuerkannt. Die in allen Fällen nachweisbaren erheblichen Unterschiede der Dehnungskurven werden als unerheblich hingestellt, da sie äußere Ursachen haben. Danach sind auch keine erheblichen mechan. Unterschiede nachweisbar. Für die Entstehung der Fehler weisen alle Befunde mehr u. mehr auf die mechan. Verarbeitung, insbesondere Weben u. nachträgliches Spannen. (Seide 32. 91—97. Krefeld.) SÜVERN.

Hansen, *Beförderungsarten der Spinnmasse in Kunstseidespinnereien*. Eine Einrichtung zur Förderung der Spinnmasse mittels Pumpe unter Anwendung eines Überdruckreglers ist in mehreren Ausführungsarten beschrieben. Gegenüber der Förderung durch Druckluft bietet diese Art der Förderung den Vorteil, daß die Spinnmasse ohne Einfluß ihrer Dichte in stets gleichem Maße u. unter gleichem Druck aus den Ausflußöffnungen tritt, den Zuleitungsrohren der Spinnmasse zu den Verbrauchsstellen, infolge allgemeiner höherer Druckbeanspruchung von Rohren eine weit größere Länge gegeben werden kann, Lagerkessel für nur niedrigen Druck benötigt werden u. die in den Lagerkesseln bereits evakuierte Spinnmasse nicht mehr mit der ölhaltigen Preßluft in Berührung kommt. (Kunstseide 9. 133—37.) SÜVERN.

L. Kirberger, *Über die Bedeutung der konstanten Luftbefeuchtung für die Verarbeitung von Kunstseide und über selbsttätige Luftfeuchtigkeitsregelung*. Eine Anlage, bei der Frischwasser mittels Preßluft vernebelt wird, ist beschrieben u. in Einzelheiten abgebildet. (Kunstseide 9. 142—44.) SÜVERN.

J. Guthrie Oliver, *Weben und Ausrüsten künstlicher Seide*. Mechan. Einrichtungen für das Weben, Ausrüsten u. Wirken künstlicher Seide sind beschrieben. (Indian Textile Journ. 37. 129—30.) SÜVERN.

H. J. Mallabar, *Der nichtentflammbare Film*. Die an einen Kinofilm bei der prakt. Anwendung zu stellenden Anforderungen werden geschildert. Angaben über die Zus. des aus Celluloseacetat hergestellten, nicht entflammaren Films werden nicht gemacht. (Chem. Age 16. 254.) SÜVERN.

A.-D. Luttringer, *Das Linoxyn und das Linoleum*. (Vgl. S. 1247.) Lösungsvers. von Linoxyn (WALTON) mit verschiedenen Lösungsm. (Caoutchouc et Guttapercha 24. 13455—56.) EVERS.

Joseph G. Bercsi, *Neue Methode der Papierprüfung*. Der Prüfungsapp. von A. RETJÖ ist beschrieben. (Paper Trade Journ. 84. Nr. 7. 39—42.) SÜVERN.

E. Ristenpart, *Ein neues Mittel zur Unterscheidung von Viscose- und Kupferseide*. Mit Essigsäure getränkte Viscoseseide hält abweichend von den übrigen Kunstseiden die Säure auch nach wochenlangem Liegen zurück. Das zu prüfende Muster trinkt man mit 1%ig. Essigsäure u. hängt zum Trocknen aus. Schon nach 24 Stdn. wird die deutlich saure Rk. gegen Lackmus zeigen, ob Viscoseseide vorliegt. (Seide 32. 104. Chemnitz.) SÜVERN.

Dr. Ferdinand Schoof, Dresden-Klein-Zschachwitz, *Entfernen der chlorophyllartigen Stoffe aus Geflechten von exotischem Material*. Vor dem Bleichen werden aus dem Geflechte die chlorophyllartigen Stoffe durch Extraktion mit organ. Lösungsm. entfernt. (Schwz. P. 118 211 vom 5/10. 1925, ausg. 16/12. 1926. D. Prior. 6/10. 1924.) KAUSCH.

J. L. Rushton, Bolton, *Kunstseide u. dgl.* Es wird ein App. verwendet, bei dem, während die mechan. Sammelvorr. außer Betrieb sind, d. h. zu der Zeit, da die Zentrifugalbüchsen oder Aufspulspindeln ausgewechselt werden, die zum Spinnen erforderliche Spannung erzeugt wird durch Einführen der Fäden in einen Flüssigkeitsstrom, der längs des Fadenweges gerichtet ist u. der nur zu dieser Zeit in Betrieb gesetzt wird. (E. P. 264 929 vom 29/10. 1925, ausg. 24/2. 1927.) KAUSCH.

Chemische Fabrik Pott & Co., Deutschland, *Verbesserung der Spinnfähigkeit von Celluloselösungen*. Man setzt zu den Lsgg. oder den Fällbädern oder zu beiden Verbb., deren Kern aus Sulfosäuren des alkylierten Naphthalins, deren Salzen oder sonstigen Derivv. oder Prodd. besteht, die man durch Kondensation von Naphthalinsulfosäuren mit Alkoholen wie Isopropyl-, sekundärer Butylalkohol erhält. (F. P. 617 600 vom 16/6. 1926, ausg. 22/2. 1927. D. Prior. 17/6. u. 15/12. 1925.) KAUSCH.

Brysilka Ltd., England, *Kunstseide aus viscosen Fll.* Man preßt die viscose Lsg. nach Filtration durch eine Pumpe in einen Mischbehälter u. kühlt sie stark vor ihrem

Eintritt in die Spinnvorr. Der Misch- u. Kühlapp. besteht aus einem hölzernen zylindr. Behälter, der in Kammern geteilt ist, von denen einige mit Rohren ausgestattet sind, durch die hindurch die Lsg. geleitet wird. Es sind ferner darin Rührer vorgesehen, die sich drehen, um die M., die aus dem Rohre austritt, zu zerschneiden u. sehr fein zu zerteilen. (Hierzu vgl. auch das Teilref. nach E. P. 258 371; C. 1927. I. 379 [Brysilka Ltd. u. Schubert].) (F. P. 618 012 vom 22/6. 1926, ausg. 2/3. 1927. E. Prior. 2/7. 1925.) KAUSCH.

Brysilka Ltd., England, *Kunstseide* aus Kupferoxydammoniaklsgg. Die Fäden werden durch eine einzige Fällmittelsäule geführt, die unten dem Spinngefäß zugeleitet wird; bei Atmosphärendruck werden die Fäden während des Aufspulens ausgezogen oder versponnen. Die Fl. wird in Zirkulation versetzt. (F. P. 618 013 vom 22/6. 1926, ausg. 2/3. 1927. E. Prior. 2/7. 1925.) KAUSCH.

Brysilka Ltd., England, *Kunstseide*. Man verwendet zum Spinnen von Celluloseacetatls. oder Kupferoxydammoniaklsgg. Flüssigkeitspumpen, die je eine Zu- u. Abführungsleitung aufweisen, die sich gegenüber liegen. Die Pumpen besitzen ferner einen rotierenden Teil, der eine Reihe radialer Schlitze enthält, in die radiale Körper eingesetzt sind. (F. P. 618 014 vom 22/6. 1926, ausg. 2/3. 1927. E. Prior. 2/7. 1925.) KAUSCH.

„**Cuprum**“ **Aktiengesellschaft**, Glarus, Schweiz, *Extraktion des Ammoniaks aus den bei Herstellung von Kunstfäden nach dem Kupferoxydammoniakverfahren entfallenden Fällflüssigkeiten*. Aus den Fällfl. wird durch ein sekundäres Magnesiumphosphat NH_4MgPO_4 gefällt. (Schwz. P. 117 969 vom 26/3. 1925, ausg. 1/12. 1926. D. Prior. 6/5. 1924.) KAUSCH.

Dunlop Rubber Co., Ltd., London und **R. Truesdale**, Birmingham, *Catgutersatzstoffe*. Man stellt die Ersatzstoffe aus einer Anzahl von Fäden aus Seide, Kunstseide, Ramie, Baumwolle, Hanf, Wolle, Jute usw. her, die man mit einer viscosen Cellulose lsg. imprägniert u. dann zwirnt, worauf man die Cellulose fällt oder trocknet. (E. P. 264 640 vom 11/12. 1925, ausg. 17/2. 1927.) KAUSCH.

Auguste Delubac, Vals-les-Bains, Frankreich, *Stoffe aus Fäden tierischen Ursprungs* aus zusammengepreßten Cocons. (Schwz. P. 117 759 vom 9/11. 1925, ausg. 1/12. 1926.) KAUSCH.

Jacque C. Morrell, Oak Park, Ill., *Linoleum o. dgl.* Man mischt Suspensionen organ. Stoffe (Holzmehl u. dgl.) mit Emulsionen öligler Stoffe u. Füllstoffen u. bringt das Gemisch auf ein Gewebe auf. (A. P. 1 618 102 vom 11/10. 1923, ausg. 15/2. 1927.) KAUSCH.

Masarek & Cie., Prag, *Herstellung künstlicher Massen*. (D. R. P. 440 635 Kl. 39 b vom 12/5. 1925, ausg. 5/2. 1927. Tschechoslowak. Prior. 22/5. 1924. — C. 1926. I. 2523.) FRANZ.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

—, *Tief-Temperatur-Verkokung*. Beschreibung der bei der „Fuel Research Station“ ausgeführten Verss. mit Verwendung gußeiserner Vertikalretorten für Tieftemp.-Verkokung; Abmessungen, Bauart, Arbeitsweise, günstige Ergebnisse bei Verwendung verschiedener, auch nicht kokender Kohlsorten sowie von brikettierter Feinkohle. (Gas Journ. 177. 803—804. Fuel Research Board.) WOLFFRAM.

J. T. Burdekin, *Das Backvermögen von Kohle*. Eine Reihe von Kohlsorten wurde in verschiedenem Verhältnis mit calciniertem Anthrazit gemischt, bei von 100—860° steigender Temp. während 7 Min., 3 Stdn. u. 3 Stdn. 48 Min. verkokt, dann die Schlagfestigkeit des Koks bestimmt. Das Verhältnis der letzteren zu dem Kohlenanteil der Mischung mit Anthrazit wurde in graph. Kurven aufgezeichnet. — *Ergebnisse*: 1. Verschiedene Kohlsorten enthalten verschiedene Mengen von Bindestoffen. 2. Die Bindestoffe können verschiedene Wärmebeständigkeit be-

sitzen, so daß die Dauer der Wärmeeinw. bei der Verkokung u. U. von Einfluß ist. 3. Der Verkokungswert einer Kohle kann mit ziemlicher Genauigkeit aus der bei langsamer Erhitzung erhaltenen Backvermögenskurve ermittelt werden. (Gas Journ. 177. 803. Fuel Research Board Investigation.)

WOLFFRAM.

R. Bulmer, *Trockne Reinigung von Kohle*. Beschreibung neuer Verff. zur Reinigung von Rohkohle auf trockenem Wege mittels der verschiedenen D. von Kohle u. Schiefer: a) nach vorheriger Sortierung: 1. Spiralseparator mit je nach der Kohlensorte verschiedenem Neigungswinkel, 2. Verwendung eines Luftstroms in Verbindung mit einer Rüttelvorrichtung; b) ohne jede Größentrennung: 1. Flotation in einem durch einen Luftstrom bewirkten Bett von trockenem, feinem Sand. 2. Nach vorheriger Zerkleinerung mittels eines durch die Öffnungen eines Rütteltisches geblasenen Luftstroms, wobei Schichtung erfolgt, 3. Herausspringen von Einzelbestandteilen: auf mehreren besonders gebauten Rütteltischen trennen sich infolge ihrer elast. Eigg. zunächst große Kohlenstücke u. feiner Schiefer von grobem Schiefer u. Feinkohle u. dann voneinander. (Gas Journ. 177. 730—31.)

WOLFFRAM.

E. Ott, *Zur Frage der Reinigung von Ammoniakabwässern*. Erörterung der besonderen Wichtigkeit der Entfernung der Phenole aus NH₃-Abwässern durch Zerstörung oder Ausziehen zwecks Gewinnung zur Reinhaltung der Oberflächen- u. Grundwässer unter Berücksichtigung der Schweizer Verhältnisse. Das von BACH ausgearbeitete Verf. der „Emscher Genossenschaft“, das mittels biolog. Füllkörper die Phenole oxydiert u. durch Abbau unschädlich macht, u. der damit erzielte Reinigungserfolg wird eingehend geschildert. (Monats-Bull. Schweiz. Ver. Gas-Wasserfachmännern 7. 75—78. Zürich.)

WOLFFRAM.

H. Zollikofer, *Neuerungen auf dem Gebiete der Gasreinigung*. Eingehende Beschreibung u. Erörterung des „Seaboard“-Prozesses der amerikan. Koppers Co. zur Entfernung von H₂S u. HCN mittels Sodalaugung unter Gewinnung von S, ferner Schilderung der C₁₀H₈-Reinigung nach LENZE u. RETTENMAIER, Hamborn, durch Abkühlung des Rohgases auf 0 bis —2° unter gleichzeitiger Gewinnung von konz. NH₃-W., der Abscheidung von Teer mittels elektr. Hochspannung nach dem „Cottrell“-Verf. mit den App. der „Lurgi“-Apparatebau-Gesellschaft m. b. H., Frankfurt a. M. u. der Trocknung des Gases zwecks Verhinderung von Korrosionen durch Kompression, Kühlung, Absorption mit CaCl₂, SO₂ u. Silicagel unter Aufspeicherung in einem wasserlosen Gasbehälter. (Monats-Bull. Schweiz. Ver. Gas-Wasserfachmännern 7. 78—86. Zürich.)

WOLFFRAM.

Robert Nitzschmann, *Die Verbrennungstemperaturen des Generatorgases bei Luft- und Gasvorwärmung*. Vf. leitet die Berechnung aus der Zus. in Vol.-% ab. Ein Schaubild zeigt die Abhängigkeit der Temp. vom O₂-Wert, den Überschußkoeffizienten für ein Generatorgas bestimmter Zus. (Chem.-Ztg. 51. 197—98. Aussig.) JU.

W. Glud und **R. Schönfelder**, *Die Entfernung des Schwefelwasserstoffs aus Kokereigas*. Vff. beschreiben eine Anlage zur Entfernung des H₂S aus Kokereigas durch Waschen des Gases mit einer Na₂CO₃-haltigen Aufschwemmung von Fe(OH)₃. Der entstehende FeS-haltige Schlamm wird in einem geeigneten Gefäß durch Zutritt von Luft oxydiert u. regeneriert. (Stahl u. Eisen 47. 453—56. Dortmund.) LÜDER.

Donald R. Stevens und **Samuel P. Marley**, *Vergleich von Gasolinen durch analytische und maschinelle Prüfung*. Vff. haben 18 Gasolinproben nach dem Verf. von EGLOFF u. MORRELL (Ind. engin. Chem. 18. 354; C. 1926. I. 3294) auf den Geh. an Paraffinen, Naphtenen, aromat. Verbb. u. ungesätt. KW-stoffe untersucht u. mit einem Detonationsindikator nach dem Prallstifttyp in einem Motor auf Explosionsfähigkeit untersucht (Tabellen im Original). Der Vergleich der aus der Analyse errechneten Werte mit dem der direkten Verss. am Motor stimmten bei der Hälfte der Proben annähernd überein, bei dem Rest ergaben sich große Differenzen. Bei Anwendung reiner KW-stoffe zeigt sich eine Abnahme des Klopfens 2:2:1 für ein

Naphten, ein Olefin u. einen aromat. KW-stoff; *n*-Heptan klopft stärker als Petroleumparaffine, so daß die Ggw. von Paraffinen mit verzweigter Kette in Motortreibstoffen erwünscht erscheint. (Ind. engin. Chem. 19. 228—31. Pittsburgh, Univ.) JUNG.

W. Allner, *Verbrennungsgeschwindigkeit und Gasgleichgewicht*. Vf. bespricht eingehend ältere u. neuere Arbeiten über Gasgleichgewichte u. Rk.-Zeiten in den Flammen fester, fl. u. gasförmiger Stoffe u. zieht prakt. Folgerungen für die Technik industrieller Feuerungen. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 71. 411—418. Berlin.) WOLFFRAM.

A. Henne und **G. L. Clark**, *Spektrographie der Flammen in einem Explosionsmotor*. (Vgl. CLARK u. THEE, Ind. engin. Chem. 18. 528; C. 1926. II. 850.) Es wurden die ultravioletten Spektren der Flammen in einem „klopfenden“ u. einem ruhig gehenden Explosionsmotor aufgenommen. Im zweiten Falle ist das Spektrum während aller vier Takte qualitativ u. quantitativ gleich. Beim „Klopfen“ überragt die Intensität des im ersten Takt erzeugten Spektrums die der späteren sehr erheblich; das Spektrum ist auch ausgedehnter u. reicht ins kurze Ultraviolett (2360 Å) hinaus. Wird ein „klopfender“ Motor durch Zusatz eines Antidetonators (Tetraäthylblei, Jod, Anilin, Äthylen-KW-stoffe) zu einem nicht klopfenden gemacht, so nimmt auch das Spektrum die normalen Eigg. an. Im ersten Takt erscheinen im Spektrum (falls Tetraäthylblei verwendet wurde) auch die Pb-Linien. — Folgerungen: Das „Klopfen“ besteht in einer zu raschen Energieentwicklung, die bereits im ersten Takt zum größten Teil verbraucht wird. Antidetonatoren bewirken eine gleichmäßigere Verteilung dieser Energie auf alle vier Takte. Der Antidetonator spielt nur im ersten Anfang der Explosion eine Rolle. (Compt. rend. Acad. Sciences 184. 26—28.) BIKERMAN.

J. Marcusson, *Bestimmung des Asphaltgehaltes der Mineralöle*. Vergleich der fünf verschiedenen vorgeschlagenen Verff. (Tabelle im Original). Die Unters. der Asphaltndd. ergab den mit Amylalkohol erhaltenen Nd. als ein Gemenge von Asphaltene, Erdölharzen u. KW-stoffen; der Butanon-, Amylacetat- u. A.-Ä.-Nd. erwies sich als Mischung von Asphaltene u. Erdölharzen. Beim Normalbenzin bleibt ein Teil der Asphaltene beim l. Öl. Vf. teilt ein Verf. mit, das darauf beruht, daß Asphaltene mit FeCl₃ wl. Doppelverbb. bilden. (Chem.-Ztg. 51. 190. Berlin-Dahlem.) JUNG.

E. W. Thiele, *Die Voraussage des Entflammungspunktes von Mischungen von Schmierölen*. Vf. leitet ein Verf. zur Berechnung des Entflammungspunktes einer Mischung von Schmierölen aus den Werten der Komponenten ab. (Ind. engin. Chem. 19. 259—62. Whiting, Indiana.) JUNG.

Louis Forquet, Frankreich (Côte-d'Or), *Feueranzünder*, welcher in der Weise erhalten wird, daß man in geeignete Form gebrachte Papierballen mit Harzlgg. imprägniert. An Stelle von Papier können auch andere Stoffe, wie Lumpen, Leinwand, Sägespäne usw. verwendet werden. (F. P. 588 492 vom 4/11. 1924, ausg. 7/5. 1925 u. F. P. 31298 [Zus.-Pat.] vom 31/10. 1925, ausg. 27/1. 1927.) OELKER.

Maurice Pietre, Paris, *Herstellung huminartiger Stoffe aus Steinkohle*. Pulverisierte Steinkohle wird unter Kühlung mit HNO₃, D. 1,4, versetzt, dann langsam auf ca. 70° erwärmt u. 60—80 Stdn. auf 70° gehalten. Darauf läßt man den Nd. absitzen, wäscht u. trocknet ihn. Das nirierte Prod., das im Mittel 4,65% N₂ enthält, wird in konz. Alkalilauge gel., Zn-Pulver oder Fe-Feilspäne im Überschuß zugefügt u. mehrere Tage stehen gelassen. Die Fl. bräunt sich. Die Red. ist beendet, wenn eine mit HCl neutralisierte u. getrocknete Probe sich nicht mehr entzündet u. keine nitrosen Dämpfe entwickelt. Die Reinigung erfolgt durch Dekantieren u. Trocknen. Man erhält ein schwarzes, glänzendes Prod. mit muscheligen Bruch. Seine Eigg. entsprechen den der Huminsäuren, wie Löslichkeit in verd. Alkali- u. Alkalicarbonatlgg., auch in Li₂CO₃; überschüssiges Alkali fällt den größten Teil des Prod. aus den verd. Lsgg., ebenso Neutralsalze in ausreichender Konz., sowie Säuren. Das nirierte u. das reduzierte Prod. sind sl. in Pyridin. Die Prodd. finden in der Therapie, zu techn. Zwecken

u. in der Landwirtschaft Anwendung. (F. P. 582 400 vom 6/9. 1923, ausg. 17/12. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Sylvain Coulier, Belgien, *Abscheidung von Schwefel aus Destillationsgasen der Kohle u. dgl.* Das CO₂ enthaltende oder damit gemischte Gas wird mit einer alkal. Lsg., die ein Metallsulfid, das mit H₂S des Gases S zu bilden vermag, u. sodann mit einer Hydroxydsuspension (Erdalkalisulfid), die ein gewünschtes Sulfid gibt, behandelt. (F. P. 618 662 vom 7/7. 1926, ausg. 15/3. 1927.) KAUSCH.

R. Heppner, Berlin, *Aufbewahren von Acetylen u. dgl.* Als feste Absorptionsmittel verwendet man die mit anorgan. oder organ. Salzen ([NH₄]₂SO₄, [NH₄]₂CO₃, NH₄-Oxalat) behandelte u. erhitzte Stoffe. Öle, Fette, Harze, Paraffin oder Seifen können als Bindemittel zu der M. zugesetzt werden, ebenso Bimssteinpulver, Kohlenstaub, Metalloxyde oder natürliche Erden. (E. P. 264 846 vom 20/1. 1927, Auszug veröff. 23/3. 1927. Prior. 20/1. 1926.) KAUSCH.

Petroleum Appliance Syndicate Los Angeles, Californ., übert. von: **Edwin C. Weisgerber**, Long Beach, Californien, *Behandeln von Ölen zwecks Hydrogenisierung oder Trocknung.* Man zerstäubt das zu behandelnde Öl in einer in gleicher Richtung wie das Öl strömenden Fl. oder in Dampf u. hält eine bestimmte Zeit einen aufgewirbelten Strom in dem Gemisch aufrecht. (A. P. 1 616 209 vom 11/3. 1925, ausg. 1/2. 1927.) KAUSCH.

David P. Fleeger und **Fred P. Osborn**, Wichsta, Kansas, *Apparatur zur Reinigung von Rohöl.* Der App. besteht aus einer Anzahl besonders konstruierter Gefäße, durch die das Gemisch von (Roh)-Öl u. W. hindurchgedrückt wird. (A. P. 1 616 119 vom 1/12. 1921, ausg. 1/2. 1927.) KAUSCH.

XXI. Leder; Gerbstoffe.

Henry Baldwin Merrill und **J. Wesley Fleming**, *Die Einwirkung von Trypsin auf die Kalbshaut.* Vff. untersuchen die Einw. von Trypsin auf die Bestandteile der Kalbshaut. Die in Lsg. gegangene Stickstoffmenge wurde bestimmt u. zur Einwirkungsdauer in Beziehung gestellt. Die Kurve verläuft anfänglich steil, dann flacher, wobei in letzterem Teil der Kurve die in Lsg. gegangene Stickstoffmenge proportional der Dauer der Einw. ist. Das p_H-Maximum liegt für Hautpulver zwischen 9 u. 10, für Kalbshaut (bei 35 u. 40°) ungefähr bei p_H 8. Aus den Verss. lassen sich folgende Schlüsse ziehen: Bei genügend langer Einw. wird schließlich alles Kollagen durch Trypsin abgebaut; der Grad der Einw. steigt zwischen 35 u. 40° sehr stark an u. nimmt mit der Dauer der vorangegangenen Äscherung zu. Das Maximum der Einw. des Trypsins auf das Kollagen liegt etwas auf der alkal. Seite von p_H 8. Die unter den normalen Bedingungen der Beize abgebauten Kollagenmengen sind äußerst gering. Ihre Auffassung vom Beizprozeß fassen die Vff. in folgendem zusammen: Die Hauptfunktion des Trypsins beim Beizen der Kalbfelle besteht in der Entfernung der beim Äschern gebildeten Proteinabbauprodukt. (hauptsächlich der Keratose). Die nicht aus Kollagen bestehenden Proteine der geäscherten Haut machen ca. 5% des Trockengewichts der Haut aus. (Journ. Amer. Leather Chemists Assoc. 22. 139—61.) RIESS.

K. H. Gustavson und **P. J. Widen**, *Der Einfluß des Äscherungsgrades auf die Gerbstoffaufnahme der Haut.* Die Einw. von Alkali auf Rohhautprotein besteht nach Ansicht des Vfs. in Hauptvalenzrck., die zu teilweiser Aufspaltung von Ringstrukturen in den Elementarbestandteilen unter Aktivierung saurer u. bas. Gruppen führen. Seine Verss. zeigen, daß mit zunehmender Äscherung mehr Cr aufgenommen wird, auch aus anod. Cr-Brühen, u. daß das aufgenommene Salz basischer ist. Auch die Gerbstoffaufnahme aus pflanzlichen Brühen wird erhöht. STIASNY hat gezeigt, daß Neutralsalzvorbereitung die Dispersität der Proteine erhöht. Dabei werden keine Hauptvalenzkräfte aktiviert (wie Formoltitration u. VAN SLYKE-Best. zeigen). Neutralsalzvorbereitetes Protein zeigt mit kathod., bas. Cr-Brühen keinen Unterschied in der

Cr-Aufnahme gegenüber Rohhautprotein; dagegen wird von dem vorbehandelten Protein aus hochbas. Cr-Brühen kolloider Natur, die anod. Komplexe enthalten, mehr Cr aufgenommen. (Collegium 1926. 562—69.) RIESS.

Leopold Pollak und Wenzel Springer, *Der Nachweis des Quebrachogerbstoffes und ähnlicher Gerbstoffe in Extraktgemischen und im Leder*. Die Fluoresceinrk. auf Quebracho tritt in Mangrovetextrakten nicht mehr auf, wenn weniger als 54,4, in Eichenrindenextrakten, wenn weniger als 66,5% Quebracho vorhanden ist. Die Rk. wird bis zum Nachweis der Ggw. 5% nicht sulfitierten Quebrachos verstärkt, wenn man die Fluoresceinschmelze mit dem Essigesterextrakt ausführt (JABLONSKI u. EINBECK, Collegium 1921. 188. 289; 1925. 131; C. 1921. IV. 75; 1925. II. 1915). An der Essigesterschwerlöslichkeit des jetzt fast ausschließlich vorkommenden sulfitierten Quebrachoeextraktes scheidet jedoch diese Methode. Macht man aber von diesen Extrakten NaOH-Schmelzen (1 g fester Extrakt mit 10 g NaOH, spez. Gew. 1,32 bis auf 260° im Ag-Tiegel erhitzt; Schmelze mit H₂SO₄ gel., auf 500 ccm aufgefüllt) u. schüttelt die Lsg. mit Essigester aus, so erhält man einerseits charakterist. „Essigätherzahlen“ u. andererseits geben die Essigätherextrakte bei Ggw. wesentlicher Mengen auch sulfitierten Quebrachos die Fluoresceinrk. Noch viel schärfer gelingt sie jedoch, wenn man sie mit der ähnlich vorgenommenen Alkalischesmelze des Formaldehyd-HCl-Nd. des Gerbextraktes ausführt. Außer verschiedenen stark sulfitierten Quebrachoeextrakten geben auf diese Weise noch Tizera-, Mimosa- u. Urundayextrakt die Fluoresceinrk. Während Quebrachoholz sie nicht zeigt, tritt sie nach NaOH-Schmelze im Essigesterextrakt stark auf. Die beschriebenen Modifikationen der Rk. gelangen auch mit Leder. (Collegium 1927. 46—52. Aussig a. Elbe.) Gg.

Otto Gerngross und Reinhold Gorges, *Über die quantitative Bestimmung des Gerbungsgrades mittels der „Heißwasserprobe“*. Der Einfluß des Trocknens auf die Heißwasserbeständigkeit von Hautpulver. Die Best. der W.-B. (Wasserbeständigkeit) des Leders als Maß für den Gerbungsgrad nach FAHRION (Chem.-Ztg. 32. 888; C. 1908. II. 1297) wird modifiziert. Die W.-B. wird definiert als die bei der Erhitzung mit W. unter bestimmten Bedingungen ungel. gebliebene Hautsubstanz, ausgedrückt in % der ursprünglich vorhandenen Hautsubstanz dieses Leders. Ist a die durch N-Best. ermittelte Hautsubstanz in der Lederprobe, a' die durch w. W. gel. Hautsubstanz, so ist $W.-B. = (a - a') \cdot 100/a$ der Intensität gleich zu setzen. Es wird demnach zunächst in der Lederprobe nach dem Mikrokjeldahlverf. (GERNGROSS u. SCHÄFER, Ztschr. angew. Chem. 36. 391; C. 1923. IV. 551) die Hautsubstanz bestimmt, für welche ein Geh. von 17,8% N zugrunde gelegt wird. Alsdann wird 1 g Trockensubstanz entsprechend zerkleinertes Leder 7 Stdn. unter in regelmäßigen Zwischenräumen durchgeführter mechan. Rührung in 100 ccm Jenaerkolben mit 80 ccm W. auf sd. W.-Bad erhitzt, noch im sd. W.-Bade auf 100 ccm aufgefüllt, durch ein Tuch in ein auf 100° erwärmtes Becherglas filtriert, je 2 ccm mit vorgewärmten Pipetten in Mikrokjeldahlkolben abpipettiert u. diese Hydrolysate unter Zusatz von 2 ccm konz. H₂SO₄ u. 3 Tropfen einer 10%ig. CuSO₄ Lsg. aufgeschlossen. Mit Hilfe dieser Methode wird der Einfluß des Trocknens auf die W.-B. von Hautpulver untersucht u. gefunden, daß ein einfaches Trocknen bei Zimmertemp. die W.-B. um 5 Einheiten, bei 100° um 39 Einheiten hebt. Bei Behandlung von Hautpulver mit alkal. W. bei $p_H = 8-9$ u. nachherigem Trocknen wird die W.-B. nicht wesentlich erhöht, wogegen bei Anwendung einer 1%ig. CH₂O-Lsg. bei gleichem p_H die W.-B. um 75 Einheiten steigt. (Collegium 1926. 391—99. Berlin, Techn.-chem. Inst. d. Techn. Hochsch.) GERNGROSS.

Otto Gerngross und Reinhold Gorges, *Quantitative Studie über den Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration und von Neutralsalzen auf die Intensität der Formaldehydgerbung*. (Vgl. vorst. Ref.) Es wird die gerbende Wrkg. von CH₂O auf Hautpulver, Rinder- u. Schafhäute bei verschiedenen p_H -Werten untersucht, die Intensität der Gerbung der W.-B. (Wasserbeständigkeit) gleichgesetzt. Aus dem p_H -Gerbungs-

diagramm im Text sieht man, daß im deutlich Sauren bei $p_H = 3$ die Gerbung kaum merklich ist u. bis $p_H = 6,3$ — ohne im isoelekt. Gebiet etwas besonderes zu zeigen —, allmählich ansteigt; zwischen $p_H = 3$ u. 7 findet ein so enormes Ansteigen der Gerbintensität statt, daß hier die p_H -Gerbungscurve fast parallel zur Ordinatenachse verläuft. Zwischen $p_H = 8$ u. etwa 12 bleibt die maximale Gerbwirkg. unverändert bestehen. Die chem. Rk. zwischen CH_2O u. Hautpulver findet also erst bei der Annäherung an den Neutralpunkt von $p_H = 7$ schlagartig statt. Der bekannte schlechte Ausfall von Formaldehydleder bei hohem p_H ist nur auf „Totgerbung“ der gequollenen äußeren Schichten der Haut zurückzuführen, nicht auf mangelnde Verbindungsfähigkeit des Proteins mit CH_2O . Unterdrückung der Säurequellung mit konz. NaCl-Lsg. bewirkt keine Änderung im sauren Gebiet, d. h. es findet keine Gerbung statt. $\frac{4}{5}$ gesätt. NaCl-, ferner KCNS-Lsg. veranlassen eine leichte aber deutliche Senkung der Gerbintensität des Hautpulvers bei alkal. Rk. Unterdrückung der Hautquellung mit konz. NaCl-Lsg. u. alsdann Ausgerbung bei hohem p_H ergibt sehr gut durchgegerbtes Leder. Eigelbnachbehandlung hat auf die W.-B. keinen Einfluß. (Collegium 1926. 398—409.)

GERNGROSS.

Norman Joseph Sinclair Nunn und **Keki Peston Padshaw**, London, *Verfahren zum Imprägnieren von Leder, Gewebe oder Papier mit Kautschuk*. Das gereinigte u. getrocknete Leder usw. wird in eine Lsg. von Kautschuk in Bzn., Naphtha, CCl_4 u. Aceton, gegebenenfalls unter Zusatz von wenig Isopren, getaucht u. ca. 3 Stdn. in geschlossenem Gefäß auf 65° erwärmt. Darauf wird das Lösungsm. abgelassen u. das Leder in dem nunmehr geöffneten Gefäß auf gewöhnliche Temp. gebracht. Es ist dann durch u. durch trocken u. kann gewachst oder anderweitig weiter verarbeitet werden. Das Verf. eignet sich insbesondere zum Imprägnieren u. Wasserdichtmachen von Chromleder. (E. P. 260 652 vom 3/7. 1925, ausg. 2/12. 1926.)

SCHOTTLÄNDER.

David Baird Macdonald, Central Chambers, Leicester, *Mittel, um Stiefel und Schuhe bei der Verarbeitung vor Feuchtigkeit und Schmutz zu schützen*. Es wird auf dem zu verarbeitenden Leder eine dünne Schicht von Gelatine oder Cellulose erzeugt. — Man verwendet Gelatine, Leim, Eiweiß, Traganth, Leinsamen- oder Quittenschleim oder algin-saure Salze, die in W. eine gelatinöse Lsg. ergeben, in $2\frac{1}{2}$ —5%_{ig}. Lsg. Ebenso können Lsgg. von Celluloid, Celluloseestern oder Kautschuk benutzt werden. Das Auftragen erfolgt mittels Schwamm, Bürste oder Lappen. Farbe kann nach Belieben zugesetzt werden. Will man nach erfolgter Verarbeitung die Schutzschicht von dem Leder entfernen, so wäscht man sie entweder mit einem feuchten Schwamm ab oder behandelt das überzogene Leder mit Lösungsm. für Celluloid oder Kautschuk, wie Aceton oder Bzl. (E. P. 249 930 vom 3/1. 1925, ausg. 29/4. 1926.)

SCHOTTL.

Robert Meyer, Hannover, *Verfahren zur Herstellung von Lederersatz*. Lufttrockene, zweckmäßig gemahlene Lederabfälle werden 24 Stdn. in einem Luftbad bei 50° behandelt u. unmittelbar oder nach Lagerung im Vakuum (um sie vor der Luftfeuchtigkeit zu schützen) mit einer Lsg. von Rohkautschuk in Bzn. zu einer Paste angießen, geknetet, geformt u. in der Wärme bei 50° mit einem Vulkanisiermittel gehärtet. Die Prodd. können auf Sohlen oder Stiefelabsätze verarbeitet werden. (E. P. 261 879 vom 28/9. 1925, ausg. 23/12. 1926.)

SCHOTTLÄNDER.

Anthony Francis Emeric de St. Dalmas, Sidcup, Kent, *Wasserdichtmachen von Stiefel- und Schuhsohlen*. Man trägt auf die Sohlen eine aus $CaSO_4$, Kautschuklsg. u. Fetten bestehende k. Paste auf u. trocknet. — Als Bindemittel für das $CaSO_4$ können auch Gummiarten oder Harze verwendet werden. Die M. läßt sich ferner zum Ausbessern der Sohlen benutzen. (E. P. 261 928 vom 15/12. 1925, ausg. 23/12. 1926.)

SCHO.