

Chemisches Zentralblatt.

1924 Band II.

Nr. 5.

30. Juli.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

William Palmer Wynne, *Einige Rückblicke auf Rußlands Beiträge zur Chemie*. Vff. gibt eine kurze histor. Übersicht über den Anteil, den russ. Chemiker seit LOMONOSSOW, einem Zeitgenossen STAHLs, an der Entwicklung der Chemie gehabt haben. (Journ. Chem. Soc. London 125. 997—1013.) HABERLAND.

E. F. Ehrhardt, *Erinnerungen an Dr. Caro*. (Chemistry and Ind. 43. 561 bis 565.) HABERLAND.

R. Soholl, *Nachruf auf Ludwig Knorr*. Gehalten vor der Sächs. Akademie der Wissenschaften zu Leipzig am 30. Juni 1923. (Ber. Sächs. Ges. Wiss., Math.-phys. Kl. 75. 157—165. 1923 Sep. v. Vf.) PFLÜCKE.

—, *Dr. E. A. Merck †*. Nachruf auf den im Februar 1923 gestorbenen Mitinhaber der Firma E. MERCK-Darmstadt. (Pharm. Ztg. 68. 191—92. 1923.) DIETZE.

Heinrich Paweck, *Die Neueinrichtung der Lehrkanzle für Technische Elektrochemie an der Technischen Hochschule in Wien*. (Elektrotechnik und Maschinenbau 1924. Heft 3. 8 Seiten. Wien. Sep. v. Vf.) PFLÜCKE.

Wilhelm Biltz, *Pädagogisches über Atomgewichtsbestimmungen*. Ausführungen über die beste Art der Klarlegung der Grundlagen der Best. des At.-Gew. für Studierende. (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 451—53. Hannover, Techn. Hochsch.) LÜ.

Otto O. Watts, *Vorlesungsversuch zur Demonstration, daß die Leitfähigkeit einer Lösung auf ihre Ionen zurückzuführen ist*. Der App. besteht aus einem Becher mit Pt-Elektroden, die mit einer elektr. Lampe verbunden sind. Bringt man in das Becherglas eine 5%ig. Ba(OH)₂-Lsg., so wird beim Durchgang des Stromes infolge Anwesenheit von Ba u. OH-Ionen die Lampe hell brennen, in dem Maße jedoch, als Ba(OH)₂ durch Zugabe von H₂SO₄ gefällt wird, dunkler werden, bezw. bei vollständiger Neutralisation ganz erlöschen, um erst wieder bei Zugabe überschüssiger H₂SO₄ zu leuchten. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 1210. Boulder [Col.], Univ.) HABERLAND.

—, *Bericht über die Tätigkeit der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt im Jahre 1923*. Angaben über die Organisation der Anstalt nach Aufnahme der Reichsanstalt für Maß u. Gewicht vom 1. Oktober 1923 ab, über die in der Anstalt entwickelte prakt. u. wissenschaftliche Tätigkeit u. über aus der Anstalt hervorgegangene Veröffentlichungen. (Ztschr. f. Instrumentenkunde 44. 73 bis 138.) RÜHLE.

Arthur Lapworth und Robert Robinson, *Bemerkungen zu einigen neuen Beiträgen zur Theorie der induzierten abwechselnden Polaritäten in einer Atomkette*. (Vgl. LAPWORTH, Journ. Chem. Soc. London 121. 416; C. 1923. I. 398.) Vff. führen zunächst einige neuere Arbeiten an, die ihre Theorie bestätigen, und wenden sich dann gegen die Theorie von LOWRY (S. 418), insbesondere gegen seine theoret. Postulierung von „gemischtem doppelten Bindungen“. Im Gegensatz zu LOWRY stehen sie unbedingt auf dem Standpunkt, daß induzierte abwechselnde Polaritäten auch durch gesätt. Atome u. einfache Bindungen vermittelt werden können, wenn auch die Wrkgg. der induzierten Polarität durch ungesätt. Atome u. doppelte Bindungen sehr viel weniger abgedämpft werden. (Trans. Faraday Soc. 19. 503—05. 1923.) BEHLE.

Robert Robinson, *Oktettstabilität in Beziehung zu Orientierung und Reaktionsfähigkeit in Kohlenstoffverbindungen*. Vf. erläutert seine mit KERMAK gemachten Ausführungen (Journ. Chem. Soc. London 121. 427; C. 1923. I. 398) dahin, daß die induzierte Polarität in einer Atomkette unabhängig von der Existenz eines Oktettstabilitätsfaktors d. h. unabhängig von Betrachtungen über Übergang einer Kovalenz in eine Elektrovalenz abgeleitet ist. (Trans. Faraday Soc. 19. 506—07. 1923.)

BEHRLE.

Herbert Henstock, *Nukleare Kraftströme und Bindungen von veränderlicher Polarität in einem Atom*. (Vgl. Chem. News 126. 129; C. 1923. I. 1307.) Mit seiner Annahme, daß der Atomkern im Elektronenoktett um einen oder mehrere Winkel von 90° rotieren kann, wobei dann eine negative Bindung eine positive werden kann und umgekehrt, sucht Vf. die Theorie der abwechselnden Polaritäten von LAFWORTH, das Atommodell von LEWIS-LANGMUIR wie auch das von BOHR in Einklang zu bringen. (Trans. Faraday Soc. 19. 508—13. 1923. Shrewsbury, School Gardens, Chem. Res. Lab.)

BEHRLE.

Eric K. Rideal, *Chemische Verbindung und Aktivierung*. Vf. hält eine Unterscheidung der Begriffe Kovalenz u. Elektrovalenz nicht für angebracht, da letztere nur ein Grenzfall der ersteren ist. So haben z. B. von H:O:H nur wenige Mole-

küle genügend innere Energie erlangt, um in die elektrovalente Form $\bar{H}:O:\bar{H}$ überzugehen. Zwischen den beiden Extremen der stabilen Kovalenz u. der aktiveren Elektrovalenz in W. existieren äußerst wahrscheinlich Zustände von „aktiven“ Molekülen, deren fortschreitende Energiestufen zweifellos gequantelt sind. Bei unsymmetr. Verbb. können durch Aktivierung 2 elektr. Isomere entstehen wie z. B.:

$CHCH_3:CH_2 \rightarrow CH\overset{-}{C}H_2:\overset{+}{C}H_2$ u. $CH\overset{+}{C}H_2:\overset{-}{C}H_2$, je nachdem nach welcher Seite des Mol. die Bindungselektronen gezogen werden. — Anorgan. Verbb. sind im allgemeinen mehr polar auf Grund des großen Unterschieds in den Oktettkräften auf beiden Seiten des die Kovalenz vermittelnden Elektronenpaares, während in organ. Verbb. dagegen das kovalente Elektronenpaar von beiden Seiten durch gleichmäßigere Kräfte angezogen wird. (Trans. Faraday Soc. 19. 514—17. 1923.)

BEHRLE.

Fritz Ephraim, *Über die bei Verbindungsbildung stattfindende Kontraktion*. Vf. berechnet nach der Formel: $c = 100 - m \cdot 100/n$ ($m =$ Mol.-Vol., $n =$ die Summe der At.-Voll.) die prozentuale Kontraktion c (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 1100; C. 1917. II. 721) bei der B. der Halogenide von Alkalimetallen, Ammoniakaten, Schwermetallen u. einigen anderen Elementen u. der einer Anzahl von Paraffinen, Alkoholen, Estern u. Benzolhalogeniden. Er kommt zu dem allgemeinen Resultat, „daß die prozentualen Kontraktionen häufig recht annähernd gleichartig sind, wenn vergleichbare Verbb. aus ihren Bausteinen entstehen“. Innerhalb der anorgan. sind 3 Klassen von Verbb. zu unterscheiden: 1. Der negative Bestandteil ist kontraktionsbestimmend. Es besteht Gleichartigkeit der prozentualen Kontraktion bei der Vereinigung von beliebigem Alkalimetall (außer Cs) u. beliebigem Ammoniakaten mit demselben Halogen, z. B. ist c für LiF 62,5, NaF 62,8, KF 62,5; ferner bei der B. von $TiCl_4$, $GeCl_4$, $SnCl_4$. 2. Der positive Bestandteil der Verb. ist kontraktionsbestimmend: Gleichartigkeit der prozentualen Kontraktion bei der Vereinigung von beliebigem Halogen (außer F) mit demselben Schwermetall bezw. P oder B. 3. Beide Bestandteile sind kontraktionsbestimmend. Ihre Wrkgg. überdecken sich, so daß keine Regelmäßigkeit zu beobachten ist. Das ist der Fall bei Mg, Ca, Sr, Ba, Pb, Sn. Gleichzeitig ist eine gewisse Abnahme der prozentualen Kontraktion vom Chlorid zum Jodid bei allen 3 Klassen deutlich festzustellen. Abweichungen liegen vor bei $HgCl_2$, CuJ , AgJ , TlJ , den Halogeniden von Sn, As, Si, Al u. werden z. T. auf verändertes Krystall-

gitter zurückgeführt. Aus der Gleichartigkeit der prozentualen Kontraktion bei der B. von z. B. Hexaminverb. (mit gleichem Halogen) ist die Folgerung zu ziehen, daß die Gitterkonstanten dieser Verb. nahezu die gleichen sein müssen, da das Vol. des charakterist. Schwermetalls klein ist gegenüber dem Vol. der anderen Bestandteile. Berechnet man weiter die prozentualen Kontraktionen für den Zusammenritt von fertigem Metallhalogenid mit fertigem NH_3 , so ergibt sich bis auf Zn u. Mn wieder eine gute Konstanz. Es ist auch hier wieder zur Erklärung der Abweichungen zu schließen, daß das Krystallgitter der NH_3 -freien Salze in den Ammoniakaten völlig verändert ist. Ferner stellt Vf. eine Übereinstimmung zwischen seinen Berechnungen u. röntgenkrystallograph. Messungen von WYCKOFF (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1239; C. 1923. III. 16) fest. Unter Hinzuziehung der Hantzschen Ergebnisse, daß die Spektra von Ionen, die mit verschiedenen Gegenionen verbunden sind, nicht vollständig übereinstimmen, u. der Deformierbarkeit der Elektronenhüllen im Sinne von FAJANS (Naturwissenschaften 1923. 165; C. 1923. III. 2) kommt er zu der weiteren Folgerung, daß ein Ion keine konstante Natur hat, sondern weitgehend in seinen Eigenschaften vom Gegenion abhängig ist: Der Neutralteil NH_3 betätigt nicht nur Beziehungen zum kation. Zentralmetall, sondern er wird auch durch das Anion direkt beeinflußt. Vf. widerlegt die Biltzsche Valenzisobarenregel, die von BILTZ aufgestellte Beziehung zwischen Normalpotential des Kations u. Ammoniakaffinität u. die Biltzsche Aufweiterungstheorie. (Helv. chim. Acta 7. 298–307. Bern, Univ.) GOLTERMANN.

Fritz Ephraim, *Über die Volumveränderung, die bei Verbindungsbildung erfolgt.* (Vgl. vorst. Ref.) Es wurden (von Ernst Seger) die D.D. der Mg-, Mn-, Ni-, Co-, Zn-, Cu-, Cd-Salze von *Benzolsulfonsäure*, *1-Naphthalinsulfonsäure* u. *2-Naphthalinsulfonsäure* bestimmt. Die tabellar. Zusammenstellung der Werte im Original ergibt, daß mit ansteigendem At.-Gew. sich auch die D. des Salzes erhöht. Die aus diesen D.D. nach der Formel $c = 100 - [(\text{Molvoll.} \times 100) / \text{Summe der Atomvoll.}]$ berechneten prozent. Kontraktionen ergeben, daß sie bei den verschiedenen Salzen der gleichen Säure annähernd gleich sind (Tabelle im Original), daß also die Kontraktion von der M. der Metalle ziemlich unabhängig u. nur der Säurerest dafür verantwortlich ist. — Die Berechnung der Werte c bei den CH_3 -, C_2H_5 -, C_6H_7 -, i -u. n . C_6H_5 -, C_6H_{11} -Esteren von HCOOH , CH_3COOH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$, i -u. n . $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, $\text{C}_6\text{H}_7\text{COOH}$ u. ihr Vergleich mit den Differenzen der Molvoll.; wie sie KOPP festgestellt hat, ergibt, daß letztere nicht regelmäßiger sind als die c -Werte; bei diesen zeigt sich ein merkliches Nachlassen der Kontraktion bei Vergrößerung des Alkoholradikals u. gleichbleibender Säure; die Schwankungen der Kontraktion bei gleichem Alkoholradikal u. wechselnder Säure sind gering u. zeigen keinen bestimmten Gang. — Bei *halogensubstituierten Verb.* versagt die Kontraktionsregel, wenn man die Werte des halben Molvol. der Halogene für ihre Atomvoll. einsetzt, benutzt man jedoch die Werte $\text{Cl} = 40$, $\text{Br} = 50$, $\text{J} = 53$, so erhält man auch für diese Verb. übereinstimmende Zahlen. Als Erklärung für diese Erscheinung nimmt Vf. an, daß die Kontraktion bei der B. von Halogenmoll. relativ größer ist als die bei der B. von H_2 u. O_2 aus ihren Atomen, daß also die Kontraktion bei B. von Moll. aus Atomen nicht bei allen Elementen dieselbe ist. — KOPP hat bei Feststellung seiner Volumwerte nicht berücksichtigt, daß das Vol. sich nicht nur durch Hinzutreten eines neuen Bestandteils ändert, sondern daß dabei auch der alte Grundkörper noch eine Kontraktion erleidet. Vf. hat daher andere Volumwerte benutzt, für die Atomvoll. von C 3,4, H 14,4, O 13,33; aus genanntem Grunde muß auch der von KOPP für $\text{CH}_4 = 11$ festgestellte Wert größer sein. Daß die Kopp'schen Faktoren sich bisher im allgemeinen bewährt haben, liegt daran, daß man sie bei Gruppenunterss. benutzt hat. — Vf. hat dann eine Reihe von Mineralien bezüglich ihrer prozent. Kontraktionen untersucht: Vivianitgruppe: *Vivianit*, *Symplexit*,

Hörnesit, Erythrit, Köttigit, Brandtit, Fairfieldit; Autunitgruppe: *Autunit, Uranospinit, Uranocircit, Thorbernit, Zeunerit*; Olivenitgruppe: *Olivin, Libethenit, Adamit, Descloisit*; Apatit- u. Wagneritgruppe: *Pyromorphit, Mimetesit, Vanadinit, Amblygonit, Apatit, Durangit, Wagnerit*. Mit Ausnahme des Zeunerits ist die Übereinstimmung der *c*-Werte innerhalb der einzelnen Gruppen sehr gut (Tabelle im Original); auffallend ist die Ähnlichkeit der Mol.-Voll. der Mineralien der gleichen Gruppe; diese ist jedoch für die Ähnlichkeit der *c*-Werte keine notwendige Voraussetzung; ebensowenig ist die Kristallform maßgebend. Von Orthosilicaten bilden *Monticellit, Forsterit, Phenakit, Zirkon* eine Gruppe, *Fayalit, Tephroit, Willemit* eine zweite u. *Orangit* eine dritte Gruppe bezüglich der *c*-Werte. Von Metasilicaten bildet *Rhodonit* eine, *Wollastonit, Pektolith, Hedenbergit, Spodumen, Acmite* die zweite, *Diopsid* u. *Jadeit* die dritte Gruppe. Die Kontraktionsregel trifft nicht zu bei Mineralien der Spinellgruppe: *Hercynit, Spinell, Galmit, Magnesioferrit, Magnetit, Chromit*, die alle Metalloxyde enthalten. Bei der Granatgruppe sind zwei Gruppen unterscheidbar: *Andradit, Grossular, Pyrop* u. *Pyrop, Almandin, Spessartit, Uwarovit*. — Bei den Sulfiden zeigt sich, daß bei ihrer B. die Kontraktion viel geringer ist als bei den bisher genannten Verbb.; besonders klein ist die Kontraktion bei Sulfiden, die *Zn, Cd* u. *Hg* enthalten. An die Sulfide schließen sich eine Reihe Sulfosalze an, deren *c*-Werte um 18% liegen. Sulfosalze, die 3 Mol. Sulfobase enthalten, schließen sich bezüglich ihrer Kontraktion den Metallsulfiden an (Tabellen im Original), sie sind z. T. noch weniger kontrahiert als diese. (Helv. chim. Acta 7. 474—85. Bern, Univ.) HABERLAND.

R. Kremann, *Chemische Gleichgewichte*. Fortschrittsbericht des Jahres 1921. (Fortschr. d. Ch., Physik u. physik. Chemie 17. 113—34. 1923.) PFLÜCKE.

W. Herz, *Zur Kenntnis der konventionellen chemischen Konstanten*. Vf. berechnet die konventionellen chem. Konstanten *C* für eine Reihe von Körpern aus der Beziehung $C = 1,7 \log \frac{\gamma}{0,427}$, wobei γ , die Oberflächenspannungskonstante der betreffenden Körper beim Kp. ist, u. erhält Werte, die mit den Nernstschen Angaben gut übereinstimmen. Ferner wird bestätigt, daß für alle nicht assoziierten Stoffe, für die der Troutonsche Quotient den Mittelwert 21 besitzt, die Konstante *C* annähernd gleich 3 wird. (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 453—54. Breslau, Univ.) LÜ.

P. H. Hermans, *Chemische Reaktion und Strahlung*. Die bisherige Annahme, daß die Aktivierungsenergie bei thermochem. Vorgängen durch gegenseitigen Stoß der Moleküle, bei photochem. durch Strahlung frei wird, erscheint nicht mehr haltbar, da infolge der großen leeren Räume in Atom u. Mol. ein Stoßen nach alter Annahme nicht anzunehmen ist; vielmehr scheint ein Stoßen zwischen Molekülen (oder den Elektronen darin) mit der Strahlung annehmbar zu sein. Bereits sprechen einige Forschungsergebnisse dafür, daß man Strahlung u. kinet. Energie nicht streng scheiden kann. Hinweis auf Arbeiten von COMPTON (Physical Review 21. 715; C. 1924. I. 1630), BOTHE (Ztschr. f. Physik 16. 319; C. 1923. III. 974), SMEKAL (Naturwissenschaften 11. 875; C. 1923. III. 341) u. DARWIN (vgl. Nature 111. 771; C. 1923. I. 1249.) (Chem. Weekblad 21. 67—69. Delft.) GROZSFELD.

Ernest Sydney Hedges und **James Eckersley Myers**, *Die periodische Auflösung von Metallen in gewissen Reagenzien*. Eine größere Anzahl von Rkk., bei denen H₂ frei wird, erwies sich als unter gewissen Umständen period., nämlich die Auflösung von Zn, Fe, Al, Mg, Mn u. Cd in HCl, Zn in H₂SO₄, Al in H₃PO₄, Na-Amalgam, Al-Amalgam u. Ca in W., Mg u. Zn in NH₄Cl, Al in CuCl₂, Na in A. u. n. Butylalkohol, Al in NaOH, Ba(OH)₂ u. K₂CO₃, schließlich die Autoxydation von CrCl₃ in W. bei Ggw. von Pt. Zur Verfolgung der Rkk. wurde der H₂ durch eine Capillare abgeleitet u. sein Druck entweder direkt an einem Anilinmanometer

abgelesen oder mit Hilfe einer Membran, die einen Zeiger betätigte, automat. registriert. Periodizität trat nur in Ggw. von Katalysatoren auf; in den 2 von den über 100 benutzten Gefäßen, wo kein Katalysator zugesetzt zu werden brauchte, dürfte das Glas katalyt. wirkende Bestandteile enthalten haben. Die Frequenz der Perioden war proportional der Konz. des fl. Reagenz, stieg mit der Temp. u. wurde durch Katalysatorgifte (Formaldehyd, KCN, Na-Arsenat, H_2PtCl_6) stark herabgesetzt durch größere Mengen ganz zum Verschwinden gebracht. Die Amplitude stieg im allgemeinen im Verlauf eines Vers. u. war größer bei niedrigeren Frequenzen. Die „Gifte“ beeinflussen die Amplitude nicht merklich. — Bei den wirksamen Katalysatoren waren zwei Gruppen zu unterscheiden, nämlich Kolloide (Gelatine, Dextrin, As_2S_3 , $Fe(OH)_3$, „Nachtblau“ u. a.) u. Metalle. Die Kolloide wirkten nur, wenn sie ganz frisch waren. dann aber auch schon in äußerst geringer Konz., z. B. überstieg die Gelatinemenge nie 1:100000, Ei-Albumin war in einer Verd. von 1 Teil auf mehrere Millionen noch wirksam. Allerdings blieb die Aktivierung bei einer Reihe von Gefäßen aus, in den anderen trat sie nach Ausführung einer größeren Zahl von Verss. nicht mehr auf. Wurden jedoch diese Gefäße auf andere Art wieder aktiviert, so waren sie auch gegen Kolloide wieder empfindlich. Die Metalle bedurften, um als Katalysatoren zu wirken, besonderer Vorbehandlung, z. B. Bombardement mit Kathodenstrahlen, mehrfaches starkes Erhitzen im Vakuum, Schaben der Oberfläche mit einem Messer, Kochen mit starken Säuren oder Anwendung in kolloidaler Form. Ihre Wirksamkeit verschwand nach mehreren Tagen, ließ sich aber durch erneute Behandlung regenerieren. Es wird angenommen, daß sich bei den angegebenen Prozessen an der Oberfläche etwas amorphes Metall bildet, das wirksam ist, aber langsam wieder kristallisiert. Hg erwies sich als dauernd akt. Wurde während eines Vers. der Katalysator entfernt, so hörte die Periodizität auf, um auf erneuten Zusatz wieder aufzutreten. — Daß Übersättigungserscheinungen nicht als Grund für das Phänomen in Frage kommen, wurde in besonderen Versuchsreihen bewiesen. Es sei noch erwähnt, daß 0,02% Gelatine die Geschwindigkeit der Rk. zwischen Al u. n. NaOH um 10%, zwischen Zn u. n. HCl um 50% erniedrigte, u. hingewiesen auf quantitative Bestst. des starken Einflusses geringer Mengen von H_2PtCl_6 (10^{-8} bis 10^{-9}) auf die Geschwindigkeit der Rk. zwischen Al u. HCl. (Journ. Chem. Soc. London 125. 604—26. Manchester, Univ.) HERTER.

A. Smits, *Die Komplexität des festen Zustandes*. Nach der Theorie des Vf. sind Krystalle stets aus ungleichen, ineinander verwandelbaren Molekeln aufgebaut, u. chem. einheitliche Körper verhalten sich wie Mischkrystalle, wenn die Umwandlung der verschiedenen Molekelarten nicht zu einem Gleichgewichtszustand führt, z. B. durch scharfes Trocknen zum Stillstand gebracht wird. Zu den „trägen“ Körpern, bei denen sich das innere Gleichgewicht nur langsam u. unvollkommen einstellt, gehört violetter P u. SO_3 . Krystallinischer violetter P wurde durch Dest. bei 360° in ein Destillat von bedeutend höherem u. einen Rückstand von nur $\frac{1}{8}$ des Dampfdrucks der Ausgangssubstanz zerlegt. Mehrstündiges Erhitzen mit 0,1% J als Katalysator stellte bei dem Rückstand den n. Dampfdruck wieder her. Auch Erhöhung der Temp. steigert die Umwandlungsgeschwindigkeit. Der Dampfdruck von krystallin. mit P_2O_5 getrockneten SO_3 konnte durch Verdampfen bei 0° von 203—22 mm, der Dampfdruck von fl. SO_3 bei 20° von 200—172 mm verändert werden. Prüfung der Theorie des Vf. durch X-Strahlenanalyse ist noch nicht möglich. (Nature 113. 855. Amsterdam, Univ.) KRÜGER.

F. W. Aston, *Neue Ergebnisse mit dem Massenspektrograph*. Eine günstige Anordnung zur Erzeugung rascher Anodenstrahlen ermöglichte dem Vf., einige strittige Punkte klarzustellen u. besonders Fortschritte auf dem Gebiete der seltenen Erden zu erzielen. Bei Fe wird die Existenz des isotopen Fe_{54} nachgewiesen; die Intensitäten der Linien Fe_{54} u. Fe_{56} verhalten sich wie 1:20, u. da für letztere der

Massenwert 55,94 anzunehmen ist, stimmt das aus dem Massenspektrum abgeleitete At.-Gew. mit dem chem. gemessenen vorzüglich überein. *Sr* enthält neben der Hauptkomponente Sr_{88} 3–4% des Isotops Sr_{86} ; durch Vergleich mit Br_{81} als Bezugslinie für die M. 81,9, ergibt sich für die schwerere *Sr*-Komponente die Massenzahl 87,9 u. für das mittlere At.-Gew. des *Sr* der Wert 87,8, etwas höher als der chem. ermittelte 87,7. Bei *Ba* konnte nur eine Linie 138 mit der wahrscheinlichen M. 137,8 beobachtet werden. *La* gibt nur die Linie 139 u. kann als einfaches Element angesehen werden, ebenso *Pr* (Präparat von AUER VON WELSBACH), das nur die Linie 141 zeigt. *Nd* u. *Er* liefern schwache Banden von 142 bis 152, bzw. von 164 bis 176, die auf die Existenz von Isotopen u. auf Verunreinigungen durch andere seltene Erden hinweisen. Verss. mit *Zr*, *Nb* u. *Mo* verliefen erfolglos. (Nature 113. 856–57. Cambridge.) KRÜGER.

K. K. Järvinen, *Die Zustandsgleichung und Kompressibilität des Quecksilbers*. (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 97. 445; C. 1921. III. 908.) Nach Diskussion der Verss. von ÖRSTED u. von JAMIN (Cours de Physique I. 153 [1878]) zeigte Vf. an Hand einer einfachen Vers.-Anordnung, daß das Vol. eines Piezometers bei beiderseitigem Druck unverändert bleibt. Daraus folgert Vf. für die Kompressibilität des Hg: $\beta = 1,640 \cdot 10^{-6}$ [0° , $\alpha = 1,805 \cdot 10^{-4}$] u. berechnet schließlich:

$$\frac{dp}{dv} = - \frac{RT(T + 869)}{(T + 113)(v - b)^2} + \frac{2,5 \cdot a}{v^{2,5}}$$

(Ztschr. f. physik. Ch. 109. 275–86. Helsingfors, Finnland.)

ULMANN.

F. Sauerwald, *Über die innere Reibung geschmolzener Metalle und Legierungen*. I. *Das Meßverfahren und die innere Reibung von Pb-Bi-Legierungen*. Die Messungen wurden nach der Ausflußmethode ausgeführt. Die Capillare war aus Quarz, ihre lichte Weite = 0,5–0,6 mm. Die Schmelze wurde in der Capillare durch einen CO_2 -Überdruck hinaufgetrieben; die Berührung mit einem oben befestigten Eisenkontakt zeigt das Ende des Vers. an. Die Unsicherheit der Capillardimensionen u. andere Fehlerquellen ließen nur auf 1% genaue Best. ausführen. Zur Prüfung des App. ist die Viscosität η des Hg bei 133° (0,01120) u. 136° (0,01125) gemessen worden. — *Pb-Bi-Legierungen*. Es wurden die eutekt. u. zwei benachbarte Mischungen (43,5%, 36,8% u. 51,3% Pb) untersucht, um einen etwaigen Einfluß des Entekticums ausfindig zu machen. Die Kurve „ η -Konz.“ verläuft aber ganz stetig. Die beobachteten Werte (mit Hagenbachscher Korrektur): 170° : 0,0280; 0,0250; 0,0301; 332° : 0,0169; 0,0163 · 0,0172; der Wert für die eutekt. Mischung liegt durchweg zwischen den beiden anderen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 135. 255–64. Breslau, Techn. Hochschule.) BIKERMAN.

I. D. Götz und G. P. Pamfl, *Diffusion von Molekülen und Ionen in der Lösung einer anderen Substanz und die bewegungshemmende Wirkung dieser Lösung*. Vermittelt einer Apparatur, welche eine genaue Übersichtung zweier Fll. gestattet, u. unter Anwendung besonderer Vorsichtsmaßregeln bestimmen Vf. die Diffusionsgeschwindigkeit von $KMnO_4$, $FeCl_3$ u. Eosinblau in Legg. der starken Elektrolyte: $LiCl$, $NaCl$, KOH , $NaNO_3$, Na_2SO_4 , $CaCl_2$ u. $ZnSO_4$ im Verhältnis zu jener in W. Die Versuchsergebnisse, welche tabellar. u. graph. wiedergegeben sind, zeigen, daß die Diffusionsgeschwindigkeit in gleichem Verhältnis wie die Äquivalentleitfähigkeit abnimmt; die bewegungshemmende Wrkg. des Milieus ist unabhängig von der diffundierenden Substanz. Vf. folgern, daß die Abnahme der Äquivalentleitfähigkeit einer gel. Substanz mit der Konz. ausschließlich die Folge einer Zunahme des Reibungswiderstandes der Leg. ist; danach muß die Hydratation der verschiedenen Ionen der gel. Substanzen von der Konz. unabhängig sein u. die Moleküle der starken Elektrolyte müssen selbst bei beträchtlicher Konz. vollständig dissoziiert sein. Es besteht das Gesetz $\lambda_e \cdot r_e = \lambda_{\infty} \cdot r_{\infty} = \text{const.}$ (λ_e = Äquivalent-

leitfähigkeit eines starken Elektrolyten der Konz. c , r_0 = absoluter Reibungswiderstand der Lsg.) (Ztschr. f. physik. Ch. 109. 165–82. Cluj [Rumänien], Univ.)
ULMANN.

O. Schärer, *Theorie der Löslichkeitsbeeinflussung bei starken Elektrolyten*. Die Debyesche Theorie (vgl. S. 161) wird auf die Löslichkeitsbeeinflussung angewandt, als Experimentalmaterial dient die Versuchsreihe von NOYES u. Mitarbeitern (vgl. HARKINS, Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1836; C. 1912. I. 1168) In den von der Theorie gelieferten Formeln sind außer allgemeinen Konstanten (Elementarladung usw.) noch die „Ionenstärke“ (vgl. DEBYE, l. c.) der Lsg. u. der mittlere Radius der Ionen enthalten. Da der letztere nicht bekannt ist, wird er aus Versuchsdaten berechnet. Es ergeben sich Werte, die in einigen Fällen (Ag_2SO_4) die erwartete Größenordnung ($1,5 - 3 \cdot 10^{-8}$ cm) haben, in anderen Fällen dagegen (TlCl) negativ ausfallen. Im allgemeinen genügt aber diese eine willkürliche Konstante, um die Formel den Versuchskurven anzupassen. Die von LEWIS gefundene ausschließliche Abhängigkeit der Löslichkeit von der „Ionenstärke“ folgt aus der Theorie; die daselbst bemerkte Proportionalität des Aktivitätskoeffizienten mit der Quadratwurzel der „Ionenstärke“ ist nur für punktförmige Ionen gültig. (Physikal. Ztschr. 25. 145–59. Zürich, Techn. Hochschule) BIKERMAN.

Julius Obermiller (Mitarbeit von Martha Goertz), *Die Einstellung von Luft auf bestimmte Trocknungs- oder Feuchtungsgrade mit Hilfe von Salzen und ähnlichen Stoffen, und das „relative Trocknungsvermögen“ der Stoffe als Maß ihrer Hygroskopie*. Als Maßstab für das Trocknungs- oder Feuchtungsvermögen (Hygroskopiegrad) von Stoffen schlägt Vf. die „Luftfeuchtigkeitszahl“ vor, die Prozentzahl der den Stoffen u. ebenso ihren Lsgg. entsprechenden relativen Luftfeuchtigkeit. Dieselbe wird durch eine Ergänzungszahl, das „relative Trocknungsvermögen“, welche am empfehlenswertesten als eigentliches Maß für die Hygroskopie zu gebrauchen ist, auf 100% gebracht. Je größer das relative Trocknungsvermögen ist, um so größer ist auch das tatsächliche Trocknungsvermögen u. die Hygroskopie der Stoffe; dieselbe tritt stets dann in Erscheinung, wenn relatives Trocknungsvermögen u. vorhandene relative Luftfeuchtigkeit zusammen mehr als 100% ergeben u. die Luft damit einen das Gleichgewicht überschreitenden Feuchtigkeitsgrad besitzt. Vf. gibt tabellar. die Luftfeuchtigkeitszahl (86–75,2%) u. das relative Trocknungsvermögen von trockenem u. feuchtem NaCl verschiedener Reinheitsgrade an. Auch in den sonst noch untersuchten Fällen wiesen trockene Stoffe ein stärkeres Trocknungsvermögen auf als feuchte, voraus Vf. schließt, daß vor dem eigentlichen Eintritt der eigentlichen Lsg. eines Stoffes immer erst eine ziemlich starke Adsorption des Lösungsm. an dem Stoffe stattfindet, welche die Anziehungskraft der höchstkonzentrierten Lsg. des Stoffes für das Lösungsm. übersteigt, u. daß durch diese Adsorption das Gefüge des Stoffes aufgelockert wird, bis schließlich Zerfall u. damit Lsg. erfolgt. Höhere Konz. der Lsgg. ergab ein zum Teil recht erhebliches Ansteigen des relativen Trocknungsvermögens. — Tabellar. stellt Vf. die Meßresultate sämtlicher untersuchten Stoffe zusammen: NaCl , $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10 \text{ aq.}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 5 \text{ aq.}$, NaNO_3 , NaNO_2 , $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10 \text{ aq.}$, NaOH geschmolzen , KCl , K_2SO_4 , $\text{K}_2\text{CO}_3 + 2 \text{ aq.}$, KOH geschmolzen , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 , $\text{MgCl}_2 + 6 \text{ aq.}$, $\text{MgSO}_4 + 7 \text{ aq.}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + 6 \text{ aq.}$, $\text{CaCl}_2 + 6 \text{ aq.}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 4 \text{ aq.}$, $\text{SrCl}_2 + 6 \text{ aq.}$, $\text{BaCl}_2 + 2 \text{ aq.}$, $\text{H}_3\text{PO}_4 + \frac{1}{2} \text{ aq.}$, P_2O_5 . Hohes Trocknungsvermögen ist durchweg mit höherer Löslichkeit verbunden. Die Luftfeuchtigkeitszahl nimmt bei feuchten Stoffen, mit einigen Ausnahmen, bei höherer Temp. in deutlich erkennbarem Maße ab. — Vf. gibt eine Zusammenstellung der zur stufenweisen Trocknung empfehlenswerten Stoffe, welche näher charakterisiert werden. Vollkommen trockne Textilfasern kommen dem P_2O_5 im Trocknungsvermögen überraschend nahe. Zum Schluß bringt Vf. grob bestimmte

Hygrometerwerte einer weiteren Zahl von Stoffen. (Ztschr. f. phys. Ch. 109. 145—64. Deut. Forsch. Inst. f. Textilindustrie, M.-Gladbach.) ULMANN.

J. v. Braun, *Die katalytische Hydrierung und ihre Anwendungen*. Übersicht über neuere Ergebnisse dieser Arbeitsmethode. (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 349 bis 352.) HABERLAND.

A₁. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

S. R. Williams, *Die Atomtheorie vom Standpunkt des Magnetismus*. Vf. gibt Richtlinien, inwieweit die Elektronentheorie die den Magnetismus betreffenden Unterss. fördern könnte. (Science 59. 493—97. Oberlin Coll.) BEHRLE.

Ernst Mohr, *Die Baeyersche Spannungstheorie und die Struktur des Diamanten*. Vf. teilt mit, daß die von ihm über dieses Thema gemachten Ausführungen (Journ. f. prakt. Ch. 98. 315; C. 1919. III. 38) bereits früher von NOLD (Ztschr. f. Krystallogr. 48. 321; C. 1911. I. 93) teilweise ebenfalls gebracht worden sind. (Journ. f. prakt. Ch. 107. 391—92.) HABERLAND.

Cl. v. Simson, *Röntgenuntersuchungen an Amalgamen*. Zwecks Sicherstellung der Zustandsdiagramme der Amalgame von Sn, Zn, Cd u. Pb führt Vf. Krystalstrukturunterss. nach der Pulvermethode mit Röntgenstrahlen aus. — Sn-Krystal zeigt bei Zimmertemp., von reinem Sn ausgehend, zunächst tetragonale Sn-Krystalle, mit wachsendem Hg-Gehalt bis zu etwas über 1%. Danach tritt eine zweite Krystalart auf; bei 7—8% Hg verschwinden die Krystalle völlig. — Auch beim Zn-Amalgam lassen sich 2 Zn-Modifikationen feststellen; das gewöhnliche Zn vermag nur wenig Hg zu lösen. — Beim Cd-Amalgam wird das Auftreten von 2 verschiedenen Krystalarten bestätigt. — In der Reihe der Pb-Amalgame stellt Vf. bei 0—20 Atom-% Hg eine Gitterverengung des flächenzentrierten Pb-Gitters um 0,08 Å. fest. (Ztschr. f. physik. Ch. 109. 183—98. Berlin, Univ.) ULMANN.

A. M. Tyndall und G. C. Grindley, *Die Emission eines Platinglühdrahtes in Luft*. Die Beweglichkeit der n., durch die üblichen Ionisationsquellen erzeugten Ionen in trockner Luft von Atmosphärendruck beträgt ca. 1,8 cm/sec/Volt/cm für negative u. ca. 1,4 für positive Ionen. MC CLELLAND fand eine auffällige Ausnahme von diesem Befund für Ionenquellen wie Glühdrähte, Lichtbogen u. Flammen. Vf. klärt im Vorliegenden diesen Unterschied für Pt-Glühdrahte auf. Je heißer diese, um so mehr nimmt die Ionenbeweglichkeit ab, ihre Größenordnung betrug 0,01—0,003 cm/sec. Das Wesentliche der Vers.-Anordnung des Vfs. bestand darin, daß die Ionen des Glühdrahts durch einen Schlitz mittels eines passenden elektr. Feldes quer durch einen Raum gelenkt wurden, durch den Luft hindurchströmte, die die Ionen im umgekehrten Verhältnis ihrer Eigengeschwindigkeit ein Stück Weges mit fortführte, ehe sie auf die der Quelle gegenüberliegende Seite auftreffen konnten. Auf dieser Gegenseite befand sich ein verschiebbarer Spalt, durch den hindurch die Ionen auf die eine Platte eines Elektrometers trafen. Das Experiment ergab so eine Abhängigkeit der Stromstärke von der Spaltstellung. Aus den Dimensionen des Behälters, den angelegten Spannungen u. der Strömungsgeschwindigkeit der Luft ließ sich die Ionen-geschwindigkeit angenähert ableiten. Außerdem wurde durch Ersatz des Glühdrahts durch ein Poloniumpräparat direkt die Identität der Ionen beider Quellen nachgewiesen. Vf. erklärt sich das Entstehen langsamer Ionen u. ihre Nichtauf-findung im vorliegenden Falle folgendermaßen: Entstehung durch Anlagerung n. Ionen an vergleichsweise schwere kleinste ungeladene vom Glühdraht ausgeschleuderte Metallteilchen, die durch die h. Konvektionsströme empor- u. im beschriebenen Vers. von der unterhalb des Glühdrahtes befindlichen Elektrometerplatte weggelenkt wurden, somit keinen Beitrag zu ihrer Aufladung liefern. Vf. stützt diese Auffassung durch einen Vers., bei dem sich der Glühdraht unterhalb der Elektrometerplatte befindet. Legt man bei dieser Anordnung zum Glühdraht noch das Poloniumpräparat,

so ergibt sich bei angelegter Potentialdifferenz eine ganz andere Verteilungskurve der Ionenbeweglichkeiten, eine starke Zunahme der Zahl der langsamen Ionen, hervorgerufen durch Anlagerung n. Ionen vom Polonium an ungeladene Teilchen. — Für positive Ionenemission des Glühdrahts wurden analoge Verss. angestellt, deren Ergebnis für eine stärkere Beimischung langsamerer pos. Ionen bei der Glühmission spricht. Der Umkehrungsvers. ergab ein analoges Resultat wie bei den negativen Ionen. — Mit der McClellandschen Apparatur wurden die Befunde dieses Autors bestätigt. (Philos. Magazine [6] 47. 689—702. Bristol, Univ.) KYR.

K. T. Compton, *Beweglichkeit von Elektronen in Gasen*. Vf. vergleicht die theoret., aus einer von ihm abgeleiteten Formel für die Beweglichkeitskonstante K eines Elektrons in einem Gas berechneten Werte mit den experimentell gemessenen. $K = 2,54 \cdot 10^6 \cdot l_0 \cdot \{1 + [1 + 1,355 \cdot 10^6 \cdot M l_0^2 (E/p)^2]^{1/2}\}^{-1} \cdot l_0 =$ freie Weglänge des Elektrons bei 1 mm Druck, $M =$ Mol.-Gew., $E =$ elektr. Feld in Volt/cm, $p =$ mm Hg-Druck. l_0 kann aus der kinet. Gastheorie berechnet werden. Für H_2 ergibt sich eine gute Übereinstimmung, für N_2 , He u. A nur eine angenäherte. Es ergab sich K für H_2 20,0, N_2 1,3, Ar 0,5, $He > 0,4$. Bei großen Geschwindigkeiten der Elektronen verlaufen die Zusammenstöße nicht mehr vollkommen elast. Im Bereich der elast. Zusammenstöße kann die obige Gleichung benutzt werden, um die mittlere freie Weglänge der Elektronen in dem betreffenden Gas zu berechnen. Der Vergleich dieser Zahlen mit den aus der kinet. Gastheorie berechneten Werten für l_0 ergibt für H_2 eine gute Übereinstimmung, für He eine kleine u. für N_2 u. Ar eine größere Abweichung. Diese Abweichung wächst mit abnehmender Elektronengeschwindigkeit. Die Resultate sind in Kurven u. Tabellen ausführlich angegeben. (Physical Review [2] 22. 432—44. 1923. Princeton [N. Y.] BECKER.

G. Joos und H. Kulenkampff, *Die Erhaltung des Impulses beim Anregungs- und Ionisierungsstoß*. (Physikal. Ztschr. 25. 257—63. München, Techn. Hochschula.) BEHRLE.

Stefan Meyer und Carl Ulrich, *Über den Gehalt von Jonium-Thorium in der Uranpechblende von St. Joachimsthal*. Es erscheint nach Vf. sichergestellt, daß in der St. Joachimsthaler Pechblende Jo-Th-Gemische vorkommen, deren Jo-Gehalt zumindest zwischen 30 u. 50% schwanken kann. Die Frage nach der Existenz eines uranisotropen ThU als Stammsubstanz der Th-Familie u. nach dem Alter der U-Erze von St. Joachimsthal wird diskutiert. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien 132. Abt. IIa. 279—84. Inst. f. Radiumforsch.) ULMANN.

Pierre Auger, *Über die sekundären in einem Gas durch X-Strahlen hervorgerufenen β -Strahlen*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 929; C. 1924. I. 2668.) Ausdehnung der früheren Verss. betreffend die Abhängigkeit der Anzahl der sekundären β -Strahlen von dem Winkel mit dem einfallenden X-Strahl. Die Wahrscheinlichkeitstheorie läßt erwarten ein Maximum beim Winkel, dessen $\cos \sqrt{a/(a+2)}$ ist, wo $a = h\nu/mc^2$. Die Röntgenstrahlen lieferte eine Coolidge-Röhre, die mit 20000, 45000 bezw. 100000 V. betrieben wurde; die der Vergrößerung der Spannung entsprechende Verschiebung des Optimalwinkels von 76 auf 79 bezw. 86° stimmt mit der Formel überein. — Bei 40—50° ist ein zweites schwächeres Maximum beobachtet worden, welches augenscheinlich einer anderen Strahlengruppe seine Existenz verdankt (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 1535—36.) BIKERMAN.

Arthur H. Compton, *Elektronenrückstoß bei der Beugung von Röntgenstrahlen*. (Vgl. COMPTON u. HUBBARD, S. 152.) Vf. führt die Verss. von C. T. R. WILSON (Nature 112. 26) an, demzufolge bei der Abbeugung von Röntgenstrahlen an Atomen Elektronen der letzteren Energie von den Quanten der Strahlung mitgeteilt bekommen, wodurch nach der Ansicht des Vfs. ein Kleinerwerden der Quanten, d. h.

eine Vergrößerung der Wellenlängen der Strahlung bewirkt wird. Vf. diskutiert die Größenordnung der auf Grund seiner Quantentheorie der Beugung der Röntgenstrahlung zu erwartenden Bahnen der in Bewegung gesetzten Elektronen u. stellt fest, daß die von WILSON gemessenen Bahnlängen dem erwarteten Effekt der Größe nach entsprechen. (Nature 112. 435. 1923. Chicago, Univ.) FRANKENBURGER.

C. T. B. Wilson, *Notiz zu obiger Angabe von A. H. Compton*. Vf. schließt sich COMPTONS Ansicht an. (Nature 112. 435. 1923. Cambridge.) FRANKENBURGER.

J. A. Bearden, *Prüfung auf Phosphoreszenzregung durch X-Strahlen*. Die Photogramme der β -Teilchenspuren von WILSON (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 104. 1; C. 1924. I. 1148) lassen auf ein Zeitintervall von ca. 10^{-3} sec zwischen dem Auftreffen der primären X-Strahlen u. der Emission der Fluoreszenzstrahlung schließen. Vf. beschreibt eine direkte Methode zum Nachweis der Phosphoreszenz bei der sekundären X-Strahlung fester Strahler. Ein X-Strahlenbündel einer Röntgenröhre mit W-Antikathode, die mit 18000–80000 V betrieben wurde, fällt nach Durchgang durch eine Reihe von Pb-Spalten auf eine drehbare Scheibe aus Fe oder Al. Die von der Scheibe emittierten Fluoreszenzstrahlen erzeugen auf einem photograph. Film, in den ein Loch geschnitten ist, um das primäre Bündel durchzulassen, einen schwarzen Fleck; die störende Wrkg. der sekundären β -Strahlen u. der gestreuten X-Strahlen wird durch zwischen Scheibe u. Spalt gebrachtes Papier u. durch Verwendung dünner Scheiben u. niedriger Spannung vermindert. Bei Rotation der Scheibe müßte ein Zeitintervall zwischen Primär- u. Sekundärstrahlung an einer Verschiebung des Flecks in der Bewegungsrichtung erkennbar sein. Da trotz einer linearen Geschwindigkeit der Scheibe von 6000 cm/sec keine Verschiebung eintrat, muß das Zeitintervall kleiner als 1×10^{-8} sec sein. (Nature 113. 857–58. Chicago, Univ.) KRÜGER.

A. Dauvillier, *Über die Hochfrequenzlinien des Keltiums*. Vf. gibt die photograph. Reproduktionen von Röntgenspektren der letzten Fraktionierung einiger Ytterbiumerden von URBAIN, auf denen die Keltiumlinie eben noch, aber doch deutlich zu sehen ist. Der Fehler in der ersten Best. der Keltiumlinien β_2 u. α_1 (ca. 4 Einheiten zu klein) beruht lediglich auf der Schwierigkeit des Ausmessens u. ist genau so groß wie bei der ersten Best. der β_2 -Zn-Linie gegenüber der Neubest. von COSTER (Philos. Magazine [6] 46. 956; C. 1924. I. 1151). Überhaupt läßt die Methode des Vfs. viel mehr Linien des Röntgenspektrums erkennen, als sie COSTER z. B. beim Au, Yb u. Ba angibt. (Chemistry and Ind. 42. 1182–83. 1923.) BEHRLE.

L. Vegard, *Lichtemission durch festen Stickstoff und Ursprung des Nordlichtspektrums*. Vf. teilt die Ergebnisse mit, welche er beim Bombardement von festem N, mit Kathodenstrahlen erhielt, diese sind schon an anderer Stelle (vgl. S. 169) wiedergegeben. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 1153–56.) JOSEPHY.

B. Mecke und P. Lindau, *Über den Bau der zweiten positiven Gruppe der Stickstoffbanden*. Die 2. positive Gruppe in den Banden von N₂ wurde nach der Methode von EXNER u. HASCHEK gemessen. Das Spektrum wird durch Kombinationsbeziehungen dargestellt, die alle untersuchten Linien mit hinreichender Genauigkeit wiedergeben. In jeder der 9 Banden wurden 200–250 Linien gemessen. Die Banden sind nach violett abschattiert. Die Linien sind in 2 mal 3 Zweige gruppiert. (Physikal. Ztschr. 25. 277–78. Bonn, Univ.) JOSEPHY.

W. W. Shaver, *Bemerkung über das äußerste ultraviolette Spektrum des Kohlenstoffbogens*. Vf. benutzt einen Fluorit-Spektrographen, wie er von MC LENNAN u. LEWIS (vgl. Proc. Royal Soc. London. Serie A. 98. 109. C. 1920. III. 394) beschrieben worden ist; bzgl. der Vakuumbogenlampe vgl. MC LENNAN u. AINSLIE (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 101. 342; C. 1923. I. 287). Die Wellenlängenmessungen erstrecken sich zwischen 1930,61 u. 1323,79 Å. Außer den von SIMEON

(vgl. Proc. Royal Soc. London. Serie A. 104. 368; C. 1924. I. 2495.) gefundenen Linien mißt Vf. noch 10 andere (vgl. tabellar. Zusammenstellung im Original), darunter die der Wellenlängen 1826,3; 1623,8; 1362,2 Å, welche MILLIKAN (Astrophys. Journ. 53. 150; C. 1922. II. 321) im h. Funkenspektrum des C fand, u. von denen er die letzten beiden dem B u. Ca zuschrieb. Nach den Befunden des Vf. gehören sie jedoch zum C. Von den übrigen 7 mögen 2 schwache Linien auf Verunreinigungen zurückzuführen sein. Das Dublett $\lambda = 1335,66$ u. $1334,44$ Å trat, trotzdem es an der Grenze der Durchlässigkeit des Fluoritspektrographen steht, mit großer Intensität hervor. Nur 2 der Linien mit Intensitäten > 1 von MILLIKAN kommen im Spektrum des Vf. nicht vor, nach neueren Unterss. gehören sie zum Si. (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] 17. Sekt. III. 131—35. 1923. Toronto, Univ.) JOS.

M. A. Catalán, *Beziehung zwischen Veränderung durch Druck, der Temperaturklassen und den Spektraltermen bei den Eisenlinien.* GALE u. ADAMS (Astrophys. Journ. 35. 10 [1912]) ordneten die Linien des Eisenspektrums in 4 Klassen, je nach der Größe der Verschiebung durch den Druck, den die erzeugende Quelle erfuhr. Ähnlich teilte A. S. KING (Astrophys. Journ. 56. 318 [1922]) das Fe-Spektrum in 4 Klassen nach der Veränderung der Intensität der einzelnen Linien mit der Temp. WALTERS (Journ. Washington Acad. of Sciences 13 243; C. 1923. III. 1438) fand viele aus Triplett- u. Quintettermen gebildete Multipletts, u. die Linien eines jeden Multipletts wurden durch Temp. u. Druck gleichmäßig beeinflusst. Beim Vergleich der Multipletts mit einem gemeinsamen Term stellt sich heraus, daß die Verschiebung durch den Druck um so kleiner ist, je größer der andere Term wird. Der regelmäßige Verlauf einer Kurve, bei der die Mittelwerte der Druckverschiebungen gegen die Mittelwerte der Summen der jedes Multiplett bildenden Terme aufgetragen sind, zeigt an, daß die Druckverschiebung eine Funktion der Summe der Terme ist. — Es scheint auch, daß, je größer die beiden Terme sind, die eine Linie bilden, um so kleiner die Druckverschiebung ist, u. um so kleiner ist auch der Einfluß der Temp. auf die Intensität. — Da alle Linien eines Multipletts gleichmäßig vom Druck beeinflusst werden, läßt sich schließen, daß diese Wrkg. nur wenig, wenn überhaupt, von den azimutalen u. inneren Quantenzahlen der Bahnen abhängt, wohl aber scheint sie mit den radialen Quantenzahlen in Beziehung zu stehen. — Bahnen mit großem Radius werden mehr vom Druck beeinflusst als solche mit kleinen, also werden auch die Übergänge zwischen den großen Bahnen mehr in Mitleidenschaft gezogen als solche zwischen den kleinen. So erklärt sich auch, daß die Wrkg. der Temp. parallel mit der des Druckes geht: mit steigender Temp. werden die Valenzelektronen auf größere Bahnen gedrängt. (Nature 113. 889—91. Madrid, Lab. de Invest. Fisicas.)

BEHRLE.

Henry Norris Russell, *Eine neue Form des Ausschlußprinzips in optischen Spektren.* Die Frage, welche der vielen gequantelten Energiezustände eines Atoms, mittels eines mit Strahlung verknüpften Übergangs „kombinieren“ wird, wird beantwortet durch 2 Ausschlußprinzipien, nach denen solche Kombinationen nur vorkommen, wenn die azimutale Quantenzahl (A.-Q.) um ± 1 u. die innere Quantenzahl um 0 oder ± 1 wechselt. Bei den einfacheren Spektren wie bei Na gelten diese Regeln streng. — Bei komplexeren Spektren hat nur die innere Quantenregel Gültigkeit, die azimutale aber erleidet Veränderungen. Im Ca-Spektrum z. B. entstehen einige der stärksten Linien aus Kombinationen zwischen Termen, von denen beide vom p-Typus (A.-Q. 2) oder vom d-Typus (A.-Q. 3) sind. Saunders u. Vf. erklären dies dahin, daß in diesen anomalen Atomzuständen die 2 Valenzelektronen gleichzeitig nach Zuständen höherer Energie gedrängt werden. — Komplizierter liegen die Verhältnisse beim Ti, dessen Bogenspektrum aus Systemen von Singletts, Triplettts u. Quintettts besteht. Die Terme zerfallen scharf in 2 Gattungen so, daß keine 2 Terme in derselben Gattung miteinander kombinieren, während jeder Term

einer Gattung mit allen Termen der anderen kombiniert, für die die A.-Q. um 0 oder ± 1 differiert. Ebenso verhält es sich im Ti-Funkenspektrum, nur daß hier die A.-Q. um 0, ± 1 oder ± 2 differieren kann. Dieselben Regeln gelten bei Sc, V u. Fe (vgl. vorst. Ref.), u. es liegt hier eine neue Form des ersten oder „azimutalen“ Ausschlußprinzips vor, das für alle bisher untersuchten komplizierteren Spektren zu gelten scheint. (Science 59. 512—13. Mount Wilson Observ.) BEHRLE.

H. Gieseler und W. Grotrian, *Über den Normalzustand der Atome Vanadium, Titan und Scandium*. Auf Grund von bei 2000° angestellten Absorptionsverss. kamen Vff. zu folgenden Ergebnissen über die dem Normalzustand der betreffenden Atome entsprechenden Terme. — Dem Normalzustand des V-Atoms entspricht der größte Term der F-Termgruppe, was nach BOHR bedeutet, daß das losest gebundene Elektron des V in einer azimutal vierquantigen Bahn, also wohl sicher einer 4_g-Bahn gebunden ist. — Beim Ti-Spektrum verbesserten Vff. einige Angaben über Multipletts von KIESS u. KIESS (Journ. Washington Acad. of Sciences 13. 270; C. 1923. III. 1148) u. bestätigten Ergebnisse von RUSSELL (vgl. vorst. Ref.). Es ist wohl mit Sicherheit auch beim Ti-Atom für das losest gebundene Elektron eine 4_g-Bahn anzunehmen. — In bezug auf das Sc-Spektrum setzen sich Vff. über die Zuordnung einzelner Multipletts mit CATALÁN (Anales soc. española Fis. Quim. 21. 464; C. 1924. I. 1320) auseinander. (Naturwissenschaften 12. 438—39. Berlin-Potsdam.) BEHRLE.

P. P. Fedotieff, *Über die Absorptionsspektren von gefärbten Gläsern*. Nach Verss. von A. Lebedeff. Gläser bestimmter Zus. wurden hergestellt, die dann gefärbt u. untersucht wurden. Für die Zus. wurde die Formel $R_2O \cdot MeO \cdot 5SiO_2$ (R = Li, Na, K, Rb; Me = Ca, Sr, Ba, Pb) angenommen. Als färbende Substanzen dienten NiO, CoO, FeO, CuO, Fe₂O₃, Cr₂O₃, MnO₂, UO₂, S, Se, Te, C u. CaC₂. Verss., mit Cu₂O u. AgCl zu färben, waren ohne Erfolg. Die Messungen wurden von den sichtbaren roten Strahlen bis zu $\lambda = 0,450 \mu$ mit dem Spektrophotometer, darüber hinaus bis $\lambda = 0,340 \mu$ mit dem Spektrographen ausgeführt. Diese letzten Meßergebnisse sind nicht fehlerfrei, doch mögen sie zu Orientierungszwecken dienen. Für die verschiedenen Gläser sind Absorptionskurven gezeichnet, u. die Ergebnisse werden mit denen von ZSIGMONDY (vgl. Ann. der Physik [4] 4. 60 [1901]) verglichen. Allgemein wird gefunden, daß bei Ersatz eines Alkali durch ein anderes die Farbe der Gläser sich mit zunehmendem At.-Gew. des Alkalimetalls vom Rot zum Violett verschiebt, was deutlich bei FeO, Fe₂O₃, CoO, NiO u. MnO₂ zum Ausdruck kommt, wenig bei CuO wegen der schwachen Farbtintensität dieser Gläser. Mit Cr₂O₃ u. UO₂ ist die Färbung so gering, daß ein Unterschied nicht merkbar ist. Der Ersatz eines Erdalkalimetalls durch ein anderes hat kaum Einfluß auf die Farbe. Bei Natrongläser gleicher Zus. ändert sich bei Übergang von Fe zu Ni die Farbe von Rot zu Violett. Die Farben der einzelnen Gläser verschiedener Zus. mit den verschiedenen färbenden Substanzen müssen im Original nachgesehen werden. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 184. 87—101. Petersburg, Polytechn. Inst.) JOSEPHY.

Georges Kimpflin, *Durchlässigkeit synthetischer Harze für infrarote Strahlen*. 5 mm starke Platten von reinem oder mit Zusätzen versehenem Bakelit wurden bezüglich ihrer Durchlässigkeit für infrarote Strahlen geprüft. Das Ergebnis war, daß von den Strahlen durchgelassen wurden: von reinem Bakelit 35%, von mit kolloidalem Fe versetztem Bakelit 34%, von mit 10% MnO₂ versetztem Bakelit 6,7%, von bakelisiertem Papier 17%. Letzteres hat eine 5,5mal so große Durchlässigkeit wie eine gleich starke Ebonitplatte. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 1709—11.) HABERLAND.

G. Bruhat und M. Panthenier, *Über die Zersetzung des Schwefelkohlenstoffs durch ultraviolette Strahlen*. In einem Quarzgefäß befindlicher u. mittels einer

Hg-Quarzlampe bestrahlter CS_2 setzt an der bestrahlten Wand eine S-Schicht ab. Wird das einfallende Licht spektroskop. zerlegt, so entsteht an der Wand das ultraviolette Hg-Spektrum aus S-Streifen. Ist die Wand im Innern versilbert, so entsteht ein entprechender brauner Abdruck aus Ag_2S ; die braunen Stellen erscheinen zuerst auf der an die Quarzwand anliegenden Seite der Ag-Schicht. Die „Schwärzung“ nimmt mit der Expositionsdauer nicht unbegrenzt zu: mit einer $\frac{1}{2}$ der einfallenden Strahlung durchlassenden Ag-Schicht wurde die optimale Expositionsdauer zu 2 Stdn. gefunden; wird die Einw. fortgesetzt, so schwächt sich die Schwärzung ab. Das wirksame Gebiet fängt bei $360 m\mu$ an; am deutlichsten ist die Zers. im Absorptionsmaximum des CS_2 , bei $313 m\mu$ (C. r. d. l'Acad. des sciences. 178. 1536–38.)

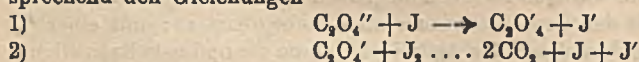
BIKERMAN.

Erik Rudberg, *Die photochemische Spaltung von Monochlor- und Monobromessigsäure und das Einsteinsche Gesetz*. Vf. prüft die Beziehung zwischen dem Grad der photochem. Hydrolyse $XCH_2 \cdot COOH + H_2O = (HO)CH_2 \cdot COOH + HX$ ($X = Cl$ bzw. Br) u. der Zahl der absorbierten Quanten $h\nu$ bei dem spektral zerlegten Licht einer Quecksilberlampe mit Quarzoptik. $ClCH_2 \cdot COOH$ wird in 0,3- u. 0,5-n. Lsg., $BrCH_2 \cdot COOH$, deren molarer Extinktionskoeffizient für die wirksame Strahlung ca. 25mal größer ist, in 0,02- u. 0,01-n. Lsg. gemessen. Die Belichtungszeiten betragen 1–8 Stdn. Durch elektrometr. Titration konnten noch Halogenmengen von der Größenordnung 10^{-7} bis 10^{-8} g-Ionen bestimmt werden. Bei beiden Säuren legt die Grenze der wirksamen Strahlung zwischen 266 u. $313 m\mu$; meßbare Spaltung erfolgte erst bei $253,6 m\mu$; Verss. bei kürzeren Wellenlängen gestattete der App. nicht. Die photochem. Hydrolyse von $ClCH_2 \cdot COOH$ folgt dem Einsteinschen Gesetz; für $BrCH_2 \cdot COOH$ ist die Ausbeute $Q/h\nu$ in neutraler Lsg. ca. 0,35, in 0,02-n. NaOH-Lsg. ca. 0,50. Die größere Ausbeute in alkal. Lsg. läßt sich nicht durch Annahme einer einfachen Stoßrk. zwischen den durch das Licht aktivierten Säuremolekeln u. den OH-Ionen erklären. (Ztschr. f. Physik 24. 247–263. Stockholm, Univ.)

KRÜGER.

A. Berthoud und H. Bellenot, *Untersuchungen über die photochemische Reaktion von Jod und Brom mit Kaliumoxalat*. Nach DEAR (Journ. Chem. Soc. London 123. 1856. C. 1924. I. 1893) ist Geschwindigkeit der Rk. $K_2C_2O_4 + J_2 = 2CO_2 = 2KJ$ proportional der J_2 wie der Oxalatkonz. u. besitzt einen extrem hohen Temp.-Koeffizienten $k_{t+10} : k_t = 7,2$ zwischen 25° u. 40° , $= 6,1$ zwischen 40° u. 50° , $= 5,4$ zwischen 50° u. 60° . Vf. wiederholen die Unters. dieser Rk. sowohl als Dunkel- wie auch als Lichtreaktion. Vf. finden, daß die Geschwindigkeit der Dunkelrk. umgekehrt proportional ist der Konz. des KJ, das von Anfang an zur Lsg. des reagierenden J_2 hinzugesetzt wird. Die Unters. der Lichtrk. wird in der üblichen App. bei 40° vorgenommen. KJ u. $K_2C_2O_4$ sind stets in großem Überschuß vorhanden. Es zeigt sich, daß die Geschwindigkeit dieser Rk. — zunächst bei weißem Licht — proportional der Oxalatkonz. u. umgekehrt proportional der Konz. des KJ ist. Die Gleichgewichtsbedingung $[J_2][J']/[J'_2] = K$ nötigt zu dem Schluß, daß nur die Molekeln J_2 u. nicht die Ionen J_2' durch das Licht aktiviert werden. Es ergibt sich ferner, daß das ganze Spektrum von Violett bis Rot die Aktivierung bewerkstelligt, was wegen der schwachen Absorption der roten Strahlung erstaunlich ist u. für Rkk. mit J_2 als photosensiblen Teilnehmer zum ersten Male beobachtet wird. Die blaue Strahlung dagegen wird bei der gleichen J_2 -Konz. — 0,005-n. — prakt. vollkommen absorbiert. Im Gegensatz zu den Konsequenzen aus dem GROTHUSSchen Gesetz ist die Geschwindigkeit der Rk. im roten Licht proportional, im blauen Licht umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus der J_2 -Konz. Man hat also den seltenen Fall einer Rk. von der Ordnung $\frac{1}{2}$ bzw. $-\frac{1}{2}$. Der Temp.-Koeffizient wird gemessen im Rot zu 3,10 u. im Blau zu 3,04, was in

Übereinstimmung steht mit den Messungen von DHAR, dagegen dem Plotnikowschen Satz widerspricht, daß der Temperaturkoeffizient von Rkk. mit J_0 als photosensiblen Agens stets = 1,4 sei. Vff. nehmen nun an, daß durch die Einstrahlung zunächst die J_2 -Moll. in die Atome gespalten werden u. darauf eine Kette von Rkk. entsprechend den Gleichungen

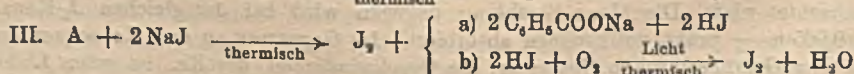
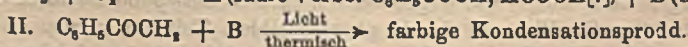
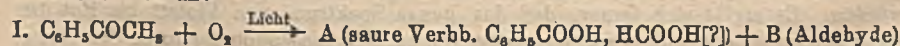


einsetzt. Auf ein Quant blauer Strahlung kommen ca. 25 umgesetzte Moll. J_2 . Es gelingt, die Beziehungen: $-\frac{d[J_2]}{dt} = k \cdot I_0^{1/2} \frac{[K_2C_2O_4]}{[J']} \cdot \frac{1}{[J_2]^{1/2}}$ (für totale Absorption)

$$-\frac{d[J_2]}{dt} = k \cdot I_0^{1/2} \frac{[K_2C_2O_4]}{[J']} \cdot [J_2]^{1/2} \text{ (für schwache Absorption)}$$

abzuleiten. Eine weitere Versuchsreihe bestätigt den postulierten Einfluß der Lichtintensität in der Potenz $1/2$. Die Rk. $K_2C_2O_4 + Br_2 = 2CO_2 + 2KBr$ beginnt — jedoch — nur als Licht-Rk. mit einer Induktionsperiode, während der, wie Vff. ermitteln, das Br_2 mit der Zerstörung von verunreinigenden NH_4 -Ionen beschäftigt ist. Es gelingt indessen, durch Umkrystallisieren die Reagentien frei von NH_4 zu erhalten u. die Induktionserscheinung zu unterdrücken. Die Geschwindigkeit der Rk. ist wieder proportional der Oxalatkonz., der Quadratwurzel aus der Lichtintensität und, im Falle schwacher Absorption, der Quadratwurzel aus der Br_2 -Konz., jedoch nicht der Konz. des KBr. Diese ist nur von schwach verzögerndem Einfluß. Im Gegensatz zur J_2 -Rk. ist die Br_2 -Rk. von der Ordnung Null. Die Aktivierung muß sich auch auf die Ionen Br' erstrecken. Der Temp.-Koeffizient der Rk. ist 1,98. (Helv. chim. Acta 7. 307—324. Neuchatel, Univ.) GOLTERMANN.

J. Livingston B. Morgan, Olive M. Lammert und Ray H. Crist, *Photochemische Reaktionen in Lösungen von Alkalihalogenen in Acetophenon*. Verschieden konz. Lsgg. von NaJ in $C_6H_5COCH_3$, wurden in Pyrexgläsern durch eine Hg-Lampe bestrahlt (App. vgl. Original). Leitfähigkeitsmessungen ergaben, daß der spezif. Widerstand mit der Dauer der Belichtung zunahm, u. zwar um so mehr, je verdünnter die Lsg. war. Aus den Kurven ist zu ersehen, daß die Rk. keine einfache sein kann; denn nachdem der Widerstand scheinbar konstant geworden war, trat plötzlich Zunahme ein, gleichzeitig bildete sich ein Nd., der bis 24 Stdn. Belichtung zunahm, dann aber konstant blieb; nach 48 Stdn. tritt dann wieder ein Wechsel ein. Die Einstellung eines Gleichgewichts konnte nicht beobachtet werden. Auch reines $C_6H_5COCH_3$ allein zeigt bei Belichtung einen Wechsel der Leitfähigkeit. Der Widerstand nimmt hierbei unter Gelbfärbung der Lsg. zunächst stark ab; im Dunkeln wird er wieder größer, indem die Gelbfärbung tiefer wird. Anwesenheit von W. beschleunigt die Gelbfärbung. Findet die Belichtung in N_2 -Atmosphäre statt, so nimmt der spezif. Widerstand bis zu 24 Stdn. Belichtungszeit ab, jedoch weniger stark als in Luft, um dann wieder größer zu werden. — Der Nd., der sich beim Belichten von $C_6H_5COCH_3$ - NaJ -Lsgg. bildet, zeigt saure Rk. u. ist vielleicht C_6H_5COOH . Vff. nehmen für die Rk. folgendes Schema als wahrscheinlich an:



Die Verb. A u. B (farblos) würden die leitenden, die farbigen Kondensationsprodd. die nicht leitenden Lsgg. bilden. Bei Ggw. von NaJ würde A sowohl als auch das freiwerdende J_2 , die sich abscheiden, den spezif. Widerstand vergrößern

u. die Widerstandsabnahme, die reines $C_6H_6COCH_3$ zeigt, übertroffen. Die günstigsten Wellenlängen für die Rk. sind 300–400 $\mu\mu$. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 1170–78. New York, Columbia Univ.) HABERLAND.

A. Andant, *Experimentaluntersuchungen über die kritische Opalescenz*. Die Fl. (*Ä.*, *Methyl-*, *Äthyl-*, *Butyl-* u. *Isobutylacetat*) befanden sich in Röhren aus Jenaglas, die in einem elektr. geheizten Thermostat, welcher 2 Stdn. lang die Temp. auf 0,05 genau erhalten konnte, aufgehängt wurden. Die Röhren wurden mittels einer Hg-Bogenlampe oder eines Nernststiftes belichtet, so daß eine Hälfte des Lichtbündels das gefüllte, die zweite ein gleiches leeres (oder mit einer reflektierenden Platte versehenes) Rohr traf. Die zweite Hälfte wurde durch drei unter passenden Winkeln stehende Nicols abgeschwächt, bis ihre Helligkeit der der ersten Hälfte gleich; die gleiche Helligkeit wurde durch unmittelbares Beobachten festgestellt. Die Anordnung erlaubte es, die Lichtquelle um das Rohr um 90° zu drehen, so daß ins Photometer das von der trüben Fl. abgebeugte u. das von der reflektierenden Platte (Kroide, Porzellan) reflektierte Licht gelangte. In der ersten Lage war die Extinktion $e = 1 - I/I_0$, in der zweiten Lage der abgebeugte Bruchteil das Maß der Trübung. — Die Fl. wurden durch Abpumpen während der Erstarrung (in fl. Luft) von den gel. Gasen befreit u. in die Versuchsröhre übergeführt unter Vermeidung von Hähnen, Kautschuk usw. — $T_0 =$ krit. Temp., $T =$ die Versuchstemp., $t = T - T_0$. Die Lichtstreuung wird bei größerem t merkbar als die Abschwächung des durchgehenden Lichtes, u. zwar bei $t = 3,10^\circ$ (Ä.), $4,10^\circ$ ($\text{CH}_3\text{-Ac.}$), $4,30^\circ$ ($\text{C}_2\text{H}_5\text{-Ac.}$), $5,10^\circ$ ($\text{C}_4\text{H}_9\text{-Ac.}$). Beim Abkühlen ist die Trübung stärker als bei Erwärmung (die maximale Trübung ca. 2,5–3mal stärker). Bei Abkühlung bis $t = 0,15^\circ$ gilt: $et = \text{const.}$; in der nächsten Nähe der T_0 ist der Anstieg der e langsamer. Die Opalescenz der fl. Phase ist stärker als die der gasförmigen. — Abgesehen von dem Temperaturgebiete $t = \pm 0,15^\circ$ ist e (u. der abgebeugte Bruchteil) mit λ^{-4} (λ die Wellenlänge des einfallenden Lichtes) proportional, bei T_0 ist sie mit λ^{-2} proportional; gleichzeitig nimmt der polarisierte Anteil des zerstreuten Lichtes ab: die beiden Effekte deuten auf eine Vergrößerung der zerstreuenen Teilchen hin. — Die maximalen e u. die Breite des Temperaturgebietes, wo eine Trübung merklich ist, sind von der Flüssigkeitsmenge im Rohr abhängig u. sind dann maximal, wenn die D. des Systems der krit. D. gleich ist. Die Abhängigkeit ist in beiden Fällen eine parabolische. Auch die Temp. des Auftretens u. des Verschwindens des Meniskus sind parabol. Funktionen der relativen Einfüllung; für Ä. erfahren sie ein Maximum mit 193,19–193,29° bzw. 193,25–193,26°. — Bei günstigster Einfüllung, für $\lambda = 546 \mu\mu$, war et für $\text{CH}_3\text{-Ac.}$ ca. 0,12. Wird e für das $\text{CH}_3\text{-Ac.}$ bei $t = 2,5^\circ$ für 1 angenommen, so ist e für $\text{C}_2\text{H}_5\text{-Ac.}$ 1,46, für die beiden $\text{C}_4\text{H}_9\text{-Ac.}$ 2,46 u. für Ä. 1,60. Bei $t = 0,3^\circ$ ist e von Ä. bloß 0,8 von der e des $\text{C}_2\text{H}_5\text{-Ac.}$ — Eine nach der Theorie von EINSTEIN-SMOLUCHOWSKI durchgeführte Berechnung der Avogadroschen Zahl N ergab $N = 58$ bis $62 \cdot 10^{23}$. Die Abweichungen von dieser Theorie in der Nähe der T_0 werden durch die Theorie von ZERNIKE u. ORNSTEIN (vgl. ZERNIKE, Archives néerland. sc. exact. et nat. 4. 74 [1917]) befriedigend erklärt. (Ann. de Physique [10] 1. 346–421. Paris.) BIK.

M. Sende und G. Wlarde, *Über die Drehung der Polarisationsene des Lichtes in Flüssigkeiten durch ein magnetisches Feld*. Bei der Prüfung des von HOLMES (Philos. Magazine [6] 46. 335; C. 1924. I. 1319) beim Glycerin beobachteten Halbschattenumschlags finden Vf. mit einem Halbschattenapp. von SCHMIDT & HAENSCH, Berlin, von besonders großer Empfindlichkeit, daß diese Erscheinung auf subjektiver Täuschung beruht, u. daß die Viscosität also keinen Einfluß darauf hat. Die Versuchsanordnung wird eingehend beschrieben, u. die Drehwinkel der Polarisationsene bei verschiedenen Stromstärken sind für Glycerin, W., Glycerin mit Citronen-

säure u. Aceton in einer Tabelle angegeben. (Physikal. Ztschr. 25. 278—80. Dresden, Techn. Hochschule.) JOSEPHY.

Karl Przi Bram und Marie Bôlař, *Die Verfärbung durch Becquerelstrahlen und die Frage des blauen Steinsalzes*. (Vgl. Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien 131. Abt. IIa. 429. 132. Abt. IIa. 45; C. 1924. I. 620. 1479.) Vff. vergleichen eine größere Anzahl natürlicher u. künstlich gefärbte NaCl-Stücke ultramikroskop., in bezug auf ihr Verh. gegen Erwärmung (Thermoluminescenz u. Entfärbungstemp.) u. gegen Ra- u. Sonnenstrahlung (Änderung des Absorptionskoeffizienten). Durch Ra-Bestrahlung gelbbraun u. durch nachträgliches Erwärmen auf 200° violett gewordenes, früher farbloses NaCl verhält sich bis auf nur quantitative Unterschiede im ultramikroskop. Befunde in jeder Beziehung wie natürliches violettes Salz, insbesondere ist seine Entfärbungstemp. (200—250°) prakt. dieselbe. Das natürliche blaue Salz von Staßfurt ist etwas beständiger. Alle diese Salze zeigen Thermoluminescenz, im Gegensatz zu farblosem u. mit Na-Dampf gefärbtem Salz, dessen Entfärbungstemp. auch wesentlich höher liegt. Es ist wahrscheinlich, daß die natürlichen blauen u. violetten Salze ihre Farbe radioaktiver Strahlung verdanken. Der Unterschied zwischen dem mit Ra-Strahlen u. dem mit Na-Dampf gefärbten Salze rührt daher, daß in ersterem kein Überschuß an Na vorhanden ist, sondern nur eine Überführung der Elektronen von den Cl-Ionen zu den Na-Ionen stattgefunden hat. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien 132. Abt. IIa. 261—77. Inst. f. Radiumforsch.) ULMANN.

Karl Przi Bram und Elisabeth Kara-Michalova, *Über Radioluminescenz und Radiophotoluminescenz*. II. (I. vgl. Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien 131. Abt. IIa. 511; C. 1924. I. 620.) Radiophotoluminescenz, die wahrscheinlich als Ausleuchtung der bei β - γ -Bestrahlung aufgespeicherten Energie durch Licht aufzufassen ist, zeigt *Kunzit* noch 15 Jahre nach der Bestrahlung. *Kunzit* wird auch durch Funkenlicht zu längerem Nachleuchten erregt; ein Ausleuchten durch sichtbares Licht konnte in diesem Falle noch nicht festgestellt werden. Manche sich blau verfärbende *Fluorite*, die im Naturzustande im sichtbaren Lichte keine oder blaue Fluorescenz zeigen, geben nach der Ra-Bestrahlung während der Belichtung schöne rote Fluorescenz (momentane Radiophotoluminescenz). Vff. messen photometr. die Luminescenzhelligkeit einiger Fluorite in ihrer Abhängigkeit von der Ra-Bestrahlungsdauer; die ein Maximum aufweisende Kurve läßt sich in erster Annäherung in der Form $J = A(1 - e^{-\lambda_1 t}) + B(e^{-\lambda_2 t} - e^{-\lambda_1 t})$ darstellen, die theoret. durch Erregung, Abklingen u. Zerstörung der Zentren einfach zu deuten ist. Mittels einer Photozelle messen Vff. die bei der Ra-Bestrahlung aufgespeicherte Lichtsumme als Funktion der Bestrahlungsdauer für *Kunzit* (nach einigen Tagen wird ein Sattwert erreicht) u. Fluorit (Abnahme bei längerer Bestrahlung). Photoelektr. Messung der Radiophotoluminescenz in spektral zerlegtem Lichte ergibt in Berichtigung der früheren Mitteilung nur ein Maximum, u. zwar für *Kunzit* zwischen 525 u. 550 $\mu\mu$, für Fluorit vom Sarntal bei 450 $\mu\mu$, für einen Fluorit von Oberkirch u. Apatit von Auburn ähnliche Resultate. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien 132. Abt. IIa. 285 bis 298. Inst. f. Radiumforsch.) ULMANN.

E. L. Nichols und H. L. Howes, *Photoluminescenz von Flammen*. II. (I. vgl. S. 157.) Die Unters. einer neuen flachen H_2 -Flamme zeigt, daß für die Empfindlichkeit der Anregung die zwischen den oxydierenden u. reduzierenden Schichten liegenden Bereiche verantwortlich zu machen sind. Die Anregung durch Hg-Lichtbogen ergibt, daß der Anregungseffekt abnimmt mit der Bandenbreite u. zunimmt mit der Schärfe u. Intensität der Maxima, für Flammen die Ba, Ca u. Sr enthalten. Es wurde ferner gefunden, daß die Th-Linien 5351, 3776 u. 3519 die Flamme anregen, während die von Hg-Linien inaktiv sind. Demnach ist die Luminescenz

selektiv u. analog der sogenannten Resonanzstrahlung von Dämpfen. (Physical Review [2] 23. 472—77. Cornell Univ.)

K. WOLF.

A₃. Elektrochemie. Thermochemie.

M. Tamele, *Das elektrolytische Potential des Calciums*. Die Messung des elektrolyt. Potentials des Ca mußte auf indirektem Wege ausgeführt werden, da metall. Ca von allen wss. Lösungsm. heftig angegriffen wird. Es wurde einerseits die Potentialdifferenz zwischen einer Kalomelektrode u. verd. Ca-Amalgam in W. andererseits die Potentialdifferenz zwischen dem gleichen Amalgam u. einer Ca-Elektrode in einem nicht wss. Lösungsm. gemessen; als solche dienten Paraldehyd, Diäthylamin u. Pyridin. In diesen Lösungsm., welche sorgfältig getrocknet, von H₂ reduziert u. vor jeder Berührung mit O₂ geschützt waren, verhielt sich Ca jedoch sehr passiv. Um die Ca-Elektrode akt. zu machen, mußte die Oberfläche mit einer Glasbürste gekratzt werden. Als Elektrolyt wurde einerseits CaJ₂, andererseits CaCl₂ gewonnen. Der App. ist im Original gezeichnet. Es wurde gefunden, daß das Potential der Ca-Amalgam-Elektrode in wss. Lsg. sowohl von der Konz. der Ca-Ionen als auch von der Konz. des Amalgams abhängt. In nicht wss. Lsg. ist die EK. weniger konstant, sie ist abhängig von der Stärke des Ankratzens. Bei 1/10-n. CaCl₂-Lsg. war die EK. in wss. Lsg. $3,120 \pm 0,005$ V, bei 1-n.-Lsg. $3,052 \pm 0,004$ V (bei Zimmertemp.). Das elektrolyt. Potential des Ca ergibt sich daraus zu $-2,758 \pm 0,004$ V, wenn die n. H-Elektrode als 0 gerechnet wird. Aus den spezif. Wärmen für Ca, CaO u. Ca(OH)₂ wird nach dem Nernstschen Theorem das elektrolyt. Potential des Ca zu 2,77 V berechnet. (Journ. Physical Chem. 28. 502—05. Prague, Charles Univ.)

JOSEPHY.

Oscar Collenberg, *Über die Oxydationspotentiale der Molybdän- und Wolfram-Octocyanide*. Vf. findet für das Oxydationspotential der W-Octocyanide bei 0° 0,569 Volt, für das der Mo Verb. 0,839 V., bei einer Gesamtkonz. der Cyanide von 0,0964 Mol pro Liter, wenn das Potential der 1-n. H-Elektrode bei 18° = 0 gesetzt wird. Bei einer konstanten Gesamtkonz. an Cyanid kann die Veränderung des Potentials mit dem Verhältnis C_5/C_4 durch $\epsilon = \epsilon'_0 + 0,0541 \log C_5/C_4$ wiedergegeben werden (C_5, C_4 = Konz. an 5- bzw. 4-wertigem Cyanid, ϵ'_0 = „Konstante“, die bei steigender Verd. weniger positiv wird u. sich einem Grenzwert nähert). Wenn keine anderen Salze anwesend sind, läßt sich das Potential der W-Cyanide bei allen Konz. von 0,002—0,1 Mol/Liter durch $\epsilon = 0,504 + 0,0541 \log C_5/C_4 + 0,1429 \sqrt[5]{C_5 + C_4}$ ausdrücken. Zusatz von KCl macht das Potential mehr positiv, man erhält für die totale Cyanidkonz.:

$$\epsilon = 0,5155 + 0,08167 \sqrt[5]{C_5 + C_4 + C}$$

(C = Konz. des KCl). Die Wärmetönung der stromliefernden Rk. in dem Element: 1-n. Kalomelektrode | Oxydationselektrode, wo die Gesamtkonz. von $K_4W(CN)_6 + K_5W(CN)_6 = 0,106$ Mol/Liter ist, wird vom Vf. bei 25° zu 16860 cal. berechnet. Der Temp.-Koeffizient des Elementes ist negativ. (Ztschr. f. physik. Ch. 109. 353—74. Drontheim, Techn. Hochschule.)

ULMANN.

Franz Jirsa und Jaroslau Fabinger, *Über die Auflösung des Bleies in den alkalischen Laugen mittels Sinuswechselstrom*. Das Auflösen des Pb in Laugen erfolgt auch bei Wechselstrom niedriger Periodenzahl nicht quantitativ; dieses ist nicht auf anod. Passivität, sondern auf reine Wechselstrompassivität zurückzuführen. Die Pb-Elektrode ist aktiv, sie entsendet in die Lsg. Pb⁺⁺-Ionen, welche mit OH⁻ zu komplexen HPbO₃⁻ bzw. PbO₃⁻-Ionen zusammentreten, die dem reduzierenden Einfluß der Kathodenkomponente entgehen. Die Menge des gel. Pb ist also von den Bedingungen abhängig, die die Geschwindigkeit dieser Komplex-

bildung bestimmen. Vf. finden die Geschwindigkeit der Rk. $Pb^{++} + 3OH^- = HPO_3^- + H_2O$ größer als bei $Pb^{++} + 4OH^- = PbO_2 + 2H_2O$. Die Aktivität der Pb-Elektrode wird auch durch Potentialmessungen u. oszillograph. Beobachtungen bestätigt. Das Elektrodenpotential ist konstant, Vf. finden keine Phasenverschiebung. Die Asymmetrie der Spannungskurve bei Benutzung einer bleiernen Zwischenelektrode wird hervorgerufen durch die Gleichstromsuperposition, die zwischen der polarisierten u. der Hilfselektrode entsteht. (Ztschr. f. physik. Ch. 109. 260—74. Prag, Techn. Hochschule.) ULMANN.

G. Trümpler, *Über eine neue Bestimmungweise der Potentiale der Alkalimetalle*. Es wird eine neue Methode angegeben zur Best. der Potentiale von Alkali- u. Erdalkalimetallen gegen wss. Lsgg., darauf beruhend, daß zwischen Metall u. Lsg. eine dichte Schicht eines geeigneten Salzes des betreffenden Metalls als Schutzэлектроlyt eingeschoben wird. Messungen unter Verwendung von Thüringer Glas (zum Teil gemeinsam mit H. Stern) ergaben für Na 2,72 Volt, in Übereinstimmung mit dem von LEWIS u. KRAUS (Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 1459; C. 1911. I. 533) auf anderem Wege ermittelten Wert. Die Bestst. mußten im Dunkeln ausgeführt werden, da selbst diffuses Tageslicht die Na-Glas-Elektrode erheblich aktiviert. — In Verss. mit M. Purtschert wurde nachgewiesen, daß eine Elektrode aus Na-Glas fast als reine Na-Elektrode wirkt. Unterss. mit NaCl als Schutzэлектроlyt ergaben keine befriedigenden Resultate. (Ztschr. f. Elektrochem. 30. 103—9. Zürich, Techn. Hochsch.) HERTER.

Alfred Schmid, *Die Diffusionsgaselektrode*. (Vgl. Schrift gleichen Titels bei ENKE, Stuttgart 1923.) Die Leistungsfähigkeit der Chlorknallgaskette ist trotz der Foersterschen Verbesserungen (vgl. A. NOBIS, Diss. Dresden [1909] u. H. STÖTZER, Dipl. Arb. Dresden [1911]) immer noch unbefriedigend, da die Wasserstoffelektrode für die elektromotor. Betätigung des H_2 nur eine ganz kleine Zone, nämlich die Eintauchstelle, wo sich Gasphase, Elektrolyt u. Elektrode zugleich berühren, darbietet. Es gelingt nun Vf., durch elektrolyt. Abscheidung auf Hohlkörpern aus poröser Kohle eine metall. glänzende Platinschicht zu erzeugen, die von mkr. Poren durchsetzt ist dergestalt, daß sie H_2 auf dem Wege der Capillardiffusion ohne Schwierigkeit passieren läßt, einer Fl. aber den Durchtritt verwehrt. H_2 wird von innen zugeleitet, diffundiert zunächst in die Capillaren der Pt-haut, bildet dann aber rasch mit der Gesamtmasse des Pt eine echte Lsg. im Sinne von VAN'T HOFF, um an der Oberfläche eine Wirksamkeit zu entfalten, die eine 100%ige Ausbeutung des Vorganges $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ gestattet. Infolge ihrer extremen Sättigung ist die Elektrode selbst durch freies Halogen im Elektrolyten nicht polarisierbar. Die Maximalbelastung beträgt 20 Milliampere pro qcm. Es zeigt sich, daß bei Einhaltung dieser Grenze selbst bei mehrwöchigem Dauerbetrieb kein Pt in Lsg. geht. Als Cl_2 -elektrode verwendet Vf. ebenfalls Hohlkörper aus poröser Kohle. Die Zuleitung des Cl_2 erfolgt wieder von innen. Die Belastungsgrenze ist 40 Milliampere pro qcm. Bis dahin bleibt die Elektrode ohne Polarisation, der Elektrolyt frei von Cl_2 . Die Kette arbeitet ohne Diaphragma, besitzt daher nur einen minimalen inneren Widerstand. Vf. bestimmt mit der neuen H_2 -elektrode das Potential der H_2 - Cl_2 -Kette zu 1,360, das der H_2 - J_2 -Kette zu 0,54 u. das der H_2 - Br_2 -Kette zu 1,080 V. gegen 1-n.-Säure bei 20°. Der Temp.-Koeffizient ist konstant bei der H_2 - Cl_2 -Kette zwischen 0° u. 80°, bei der H_2 - Br_2 -Kette u. der H_2 - J_2 -Kette nur von 0° bis 20° u. von 40° bis 70° u. hat den übereinstimmenden Wert: — 0,00100. Im Intervall 20°—40° ist er für die H_2 - Br_2 - u. die H_2 - J_2 -Kette etwa viermal kleiner. (Helv. chim. Acta 7. 370—73. Basel, Univ.) GOLTERMANN.

Franz Fischer und Walter Krönig, *Über die Vorgänge bei der Entladung der Knallgaskette*. Eine Knallgaskette wurde durch ein Milliampèremeter kurz geschlossen u. das beim Stromdurchgang an der Anode entstehende H_2O_2 mit $KMnO_4$

bestimmt. Der Elektrolyt war H_2SO_4 (0,5–2-n.), der 1% Titansulfat zugesetzt war, um H_2O_2 vor Zers. zu schützen. Die Stromausbeute wächst, wenn die platinieren Elektroden einige Stdn. lang geglüht sind, wodurch ihre Oberfläche verringert wird; wenn die Kathode durch eine Porzellanmembran von der Anode getrennt wird; wenn die Verdünnung zunimmt; wenn die Temp., die Versuchsdauer u. die Stromdichte abnehmen. Während 45 Min., bei 0° , in 0,5-n. H_2SO_4 , mit 1 Milliamp. Stromstärke beträgt die Stromausbeute 93,5%. Aber die die Stromausbeute begünstigenden Faktoren setzen die absol. Ausbeute herab, so daß bald die Grenze der Analyse-möglichkeit erreicht ist. Das H_2O_2 ist also keineswegs ein Zwischenprod. in der elektrochem. Rk., vielmehr ihr Endglied; es zerfällt unter katalyt. Einw. der Elektrode, ohne Strom zu liefern; die EK. der Gaskette entspricht der H_2O_2 -B. u. nicht der Vereinigung von H_2 u. O_2 zu W. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 135. 169–76. Mülheim, Kaiser WILHELM-Inst. f. Kohlenforschung.)

BIKERMAN.

Edwards J. Weeks, *Die Wasserstoff-Überspannung an Metallen und ihre charakteristischen Eigenschaften. I. Überspannung und Valenz.* Aus einer Zusammenstellung der mittleren Überspannungswerte an verschiedenen Metallen folgert Vf., daß entgegen NEWBERRY (Journ. Chem. Soc. London 109. 1107; C. 1917. I. 725) zwischen Überspannung u. Valenz keine direkte Beziehung besteht. (Chem. News 128. 359–60. Aldgate, Sir JOHN CASS Inst.)

JOSEPHY.

J. Granier, *Die Leitfähigkeit der Elektrolyte bei sehr hohen Frequenzen.* Der Widerstand von angesäuertem W. im gewöhnlichen Elektrolyttrog, der noch bei Wellen von 43500, 8200, 945 u. 120 m Länge den für einen konstanten Strom gültigen Wert beibehält, wächst zu sehr hohen Werten an, wenn man zu Wellenlängen gleich 31, 9,50, 3,80 u. 2,40 m übergeht. Der Grund dafür liegt aber nicht im Elektrolyten, vielmehr in einer Verringerung der wirksamen Elektrodenfläche. Die Erscheinung tritt klarer hervor in folgender Anordnung: ein 6 cm langer u. 0,9 mm dicker Cu-Draht wird in eine koaxiale Röhre (1 cm Durchmesser) mit angesäuertem W. gebracht; der Widerstand des Systems war bei 8200 m unmeßbar klein, bei 3,80 m gleich 4,3 Ohm; nach einem Durchschneiden des Drahtes im Innern der Röhre sprang der Widerstand bei 8200 m auf 2,25 Ohm, der bei 3,80 m bloß auf 4,4 Ohm; bei sehr hohen Frequenzen verläßt der Strom den metall. u. verbreitet sich im elektrolyt. Leiter. Um diese Fehlerquelle auszuschließen, ersetzte Vf. die metall. Elektroden durch zwei hohle Bogenlampenkohlen, die Elektrolytzelle durch zwei koaxiale Glasröhren, deren Achse mit der von Kohlen zusammenfiel, u. die den Elektrolyten nur im ringförmigen Raum zwischen den Röhren enthielten. Der Widerstand dieses Systems erwies sich als von der Frequenz (in oben angedeuteten Grenzen) unabhängig. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 1520–22.)

BIKERMAN.

James C. Philip und Henry B. Oakley, *Leitfähigkeit und Ionisation von Lösungen von Jodkalium in Nitromethan.* Lsgg. von KJ in Nitromethan wurden bei 0, 25, 40, 55, 70 u. 85° in Verdünnungen bis $V = 10000$ bsgl. ihrer Leitfähigkeit untersucht. Aus den erhaltenen Λ -Werten wurden die Λ_∞ -Werte abgeleitet nach der Methode von WASHBURN (Journ. Americ. Chem. Soc. 40. 122; C. 1918. I. 1118); die so erhaltenen Kurven weichen in allen Fällen um 1–3% nach unten von denen aus Λ u. $c^{0.45}$ bzw. $c^{0.45}$ erhaltenen ab (Tabelle im Original). Wie bei wss. Lsgg. ergibt sich auch hier, daß der Grad der Ionisation mit steigender Temp. abnimmt. Der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit nimmt mit steigender Verd. zu; er ist für $1/100$ -n. Lsgg. ca. 0,013, für $1/800$ n. Lsgg. 0,014 bis 0,015. Der Ionisationsgrad von verschiedenen Temp. ist aus folgender Tabelle ersichtlich:

	0°	25°	40°	55°	70°	85°
$V = 100$. . .	0,745	0,723	0,711	0,695	0,676	0,658
$V = 800$. . .	0,921	0,917	0,913	0,910	0,907	0,897

(Journ. Chem. Soc. London 125. 1189–95. London, Imp. Coll. of Science and Techn.)

HABERLAND.

J. Livingston B. Morgan und Olive M. Lammert, *Die elektrische Leitfähigkeit der Alkalihaloide in Acetophenon*. In Lsgg. von NaJ, KJ, LiBr u. LiCl in Acetophenon, das nach der früher von den Vf. beschriebenen Methode (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 881; C. 1924. I. 2875) gereinigt wurde, wurde im Dunkeln bei 25° mit verschiedenen Konz. die elektr. Leitfähigkeit bestimmt. Die Lsgg. von LiCl folgen innerhalb der untersuchten Konz. (D. 1,0238–1,0240 im Vakuum) dem Massenwirkungsgesetz, dem die Lsgg. von LiBr, NaJ u. KJ nur bis zu Konz. von 0,007-n., 0,0005-n. bzw. 0,003 n. folgen. Für NaJ, das besonders stark abweicht, stellen Vf. in Anlehnung an die von KRAUS u. BRAY (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 1315; C. 1913. II. 2078) gegebene Gleichung folgende Beziehung für verd. Lsgg. auf: $c\gamma^{3/1-\gamma} = 24,82 \times 10^{-4} + 0,140 \times (c\gamma)^{0,98}$. Im übrigen wurden folgende Konstanten bestimmt: für NaJ $A_0 = 38,22$, $K = 24,82 \times 10^{-4}$; für KJ $A_0 = 37,52$, $K = 51,65 \times 10^{-4}$; für LiBr $A_0 = 39,60$, $K = 0,92 \times 10^{-4}$; für LiCl $A_0 = 40,00$, $K = 0,0133 \times 10^{-4}$. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 1117–32. New York, Columbia Univ.)

HABERLAND.

G. Tammann und N. Nikitin, *Über die Pyrophorität von Metallpulvern*. Wenn der Verlust der Pyrophorität, den Metalle bei höheren Temp. erleiden, durch Zusammensintern der Teilchen des pyrophor. Pulvers oder durch eine Rekrystallisation bedingt ist, so ist zu erwarten, daß ein Umrühren des Pulvers die Temp. des Verschwindens der Pyrophorität erniedrigen wird (vgl. TAMMANN u. MANSURI, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 126. 119; C. 1923. II. 707). — Fe, aus Eisenoxalat durch H₂ bei 370–530° reduziert, war pyrophor., das bei 536–660° reduzierte normal; erfolgte die Red. bei Umrühren des Salzes, so waren die schon bei 370–400° erhaltenen Prodd. meist nicht pyrophor. — Ni wird ohne Umrühren bei 350–370° pyrophor. gewonnen, bei 392–420° nicht pyrophor.; das Umrühren hebt die Pyrophorität schon auf, wenn die Red. bei 330–365° durchgeführt wird. Der Ausfall der Pyrophorität ist bei kleineren Pulvermengen deutlicher. Die nicht pyrophor. Pulver hatten Durchmesser von 0,2–0,8 μ . — Die Temp. des Verlustes der Pyrophorität liegen bei Fe u. Ni in denselben Gebieten, wie die Temp., bei denen die durch eine Kaltbearbeitung geänderten Eigenschaften des Metalls sich wieder herstellen. — Die Pyrophorität ist eine Folge der stark entwickelten Oberfläche: bei Berührung mit der Luft wird die Oberfläche von Fe u. Ni sofort oxydiert; die während dieser Oxydation freiwerdende Wärmemenge steigert die Temp. des Pulvers. Wenn die Oberfläche groß, die zu erhitzende M. klein ist, so wird die Entflammungstemp. erreicht. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 135. 201–04. Göttingen)

BIKERMAN.

G. H. West, *Bildung von Kondensationsringen bei der Explosion von Wasserstoff und Luft*. Vf. bringt eine Photographie der beim Verbrennen eines H₂-Luftgemisches in einem Reagenzrohr period. auftretenden Ringe kondensierten Wassers; er bringt diese Erscheinung mit der von DIXON beobachteten Oszillation der Reaktionsflamme in Zusammenhang. (Nature 113. 712. Bedford.) FRANKENBURGER.

E. D. Eastman, A. M. Williams und T. F. Young, *Die spezifischen Wärmen von Magnesium, Calcium, Zink, Aluminium und Silber bei hohen Temperaturen*. (Vgl. EASTMAN u. RODEBUSH, Journ. Americ. Chem. Soc. 40. 489; C. 1918. II. 340.) Die Messungen wurden in einem gewöhnlichen Cu-Calorimeter mit einem Widerstandsthermometer ausgeführt. Die Temp. der erhitzten Metalle wurden mit einem Thermolement bestimmt. Gemessen wurden die „Gesamtwärmen“ h der Metalle zwischen 20° (Calorimetertemp.) u. Temp. über 100°, das sind die in cal pro Mol ausgedrückten Wärmemengen, die bei Abkühlen der Metalle von der Temp. t auf 20° frei werden h läßt sich durch eine Gleichung der Form $h = a + bt + ct^2$ dar-

stellen, wobei a, b, c Konstanten sind, die für jedes Metall empir. bestimmt wurden. Die gemessenen Werte für h weichen von denen aus dieser Gleichung berechneten um weniger als 0,5% ab. Für Ca wurde bei 400° ein Umwandlungspunkt gefunden, an dieser Stelle ist die Gesamtwärme-Kurve unstetig. Die Umwandlungswärme wurde zu $100 + 25 \text{ cal pro Mol.}$ bestimmt. Dagegen wurde für Zn kein Umwandlungspunkt gefunden, es existiert also nicht, wie von WÜST (vgl. Ver. deutsch. Ing. Forschungsarbeiten Nr. 204. [1918]) angegeben, in 2 Formen. Aus den Werten für h ergeben sich die *spezif. Wärmen* $C_p = dh/dt = b + 2t$, welche für verschiedene Temp. in folgender Tabelle dargestellt sind:

Temp.	Mg	Ca _α	Ca _β	Al	Zn	Ag
100°	6,26	6,51	—	6,16	6,21	6,17
200	6,52	6,93	—	6,42	6,52	6,32
300	6,78	7,34	—	6,68	6,82	6,48
400	7,04	7,76	7,22	6,95	7,12	6,63
500	7,30	—	7,32	7,21	—	6,78
600	7,57	—	7,52	7,47	—	6,93
700	—	—	—	—	—	7,08
800	—	—	—	—	—	7,24
900	—	—	—	—	—	7,39

Für Ca weichen die Ergebnisse um ca. 10% von denen bei niederer Temp. von EASTMAN u. RODEBUSH (l. c.) erhaltenen ab. Obgleich es möglich ist, daß die β -Form gemessen wäre, glauben Vf., daß in den früheren Unters. ein Irrtum vorliegt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 1178—83.) JOSEPHY.

E. D. Eastman, A. M. Williams und T. F. Young, *Die thermische Energie von Elektronen in Metallen.* (Vgl. vorst. Ref.) Die für eine Reihe von Metallen von verschiedenen Forschern bestimmten *spezif. Wärmen* c_p bei hohen Temp. werden tabellar. zusammengestellt u. krit. verglichen. Bei Prüfung der Abhängigkeit des Ausdrucks $C_p - C_v$ von der Temp. oberhalb von 0° zeigt sich, daß die empir. Gleichung $C_p - C_v = kT$ diejenigen Daten, die geprüft werden konnten, innerhalb der Fehlergrenzen wiedergibt. Die Kurven, deren Abszisse $\log \pi/\theta$ (θ ist die für jedes Metall charakt. Temp., bei der $C_v = 3R/2$) u. deren Ordinate C_v ist, sind gezeichnet, sie gehen bei hohen Temp. für die verschiedenen Metalle sehr weit auseinander. Für alle Metalle, für welche Daten vorliegen, erreicht C_v Werte größer als $3R$, u. wahrscheinlich wird es überhaupt für alle Metalle so sein. Die Abweichung von C_v vom regulären Wert hängt jedenfalls wenigstens zum Teil von der Anzahl der freien Elektronen u. den Differenzen der Energieniveaus, welche Elektronen in period. Bewegung annehmen können, ab. Diese Größen bestimmen auch den elektropositiven Charakter der Metalle. Dieser Zusammenhang wird als Stütze der Hypothese angesehen, daß die Abweichung der C_v -Werte durch die Ggw. lose gebundener Elektronen in den Metallen verursacht wird, u. daß bei hohen Temp. diese Differenz annähernd ein Maß der durch die Elektronen absorbierten therm. Energie ist. Die Erklärung, daß die Abweichung der C_v -Werte für Metalle von $3R$ mit der Abweichung der Atome von einfachen harmon. Bewegungen zusammenhängt, wird als für nicht alle Temp. geltend zurückgewiesen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 1184—96. Berkeley [Cal.]) JOSEPHY.

A₃. Kolloidchemie.

Wolfgang Pauli, *Neuere Untersuchungen über den Aufbau der Kolloide.* I. Vf. legt am Beispiel der Sole von $Al(OH)_3$, $Zr(OH)_4$, $Fe(OH)_3$ und As_2S_3 die Ladungs-Verhältnisse der kolloiden Teilchen dar. Er weist das Auftreten von kleineren Bausteinen der kolloiden Teilchen nach, deren jeder zu gewissen Teilen

dissoziiert ist, wodurch das Teilchen eine Ladung erhält. Bei den Hydroxydsolen hat man es mit Cl-Abspaltung, bei den Sulfidsolen mit H-Abspaltungen an der äußeren Schicht der Teilchen zu tun. Das Altern kolloider Systeme beruht in erster Linie auf einer Komplexaufspaltung der Solteilchen. (Naturwissenschaften 12. 421—429. Wien.)

v. HAHN.

Sven Odén und Gösta Köhler, *Experimentelles zur Theorie der rhythmischen Bänderungen*. Veranlaßt durch die Beobachtung HATSCHKEs, daß die Schichtungen bisweilen von der Beleuchtung abhängig und von der Tatsache, daß bei der Messung der Sedimentationsgeschwindigkeit oft period. Störungen beobachtet werden, stellten Vff. Unters. über Schichtungen an. Bereitet man durch Zusammen gießen einer Lsg. von AgNO₃ mit einer mit Chromnitrat versetzten Lsg. von KCl eine Suspension von AgCl und belichtet sie nach einigen Tagen Reifens im Dunkeln, so bilden sich Schichtungen. Diese bleiben aus, wenn das Glas vor dem Belichten geschüttelt wird; die Geschwindigkeit der Schichtbildung ist abhängig von der Teilchengröße; bei AgCl genügen als Belichtung einige Min. gewöhnliches Tageslicht, bei AgBr eine Std., bei AgJ und Tonsuspensionen mehrere Tage intensives Sonnenlicht; die blauen und violetten Anteile des Lichtes sind am wirksamsten. Vff. weisen auf einen möglichen Zusammenhang der Erscheinung mit der Elektronenemission hin, die auf den Aggregationszustand einwirken kann. (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 9. Nr. 10. 1—4. Stockholm, techn. Hochsch.)

v. HAHN.

Wo. Ostwald, *Über die Polychromie organischer Kolloide*. Es gibt Farbänderungen organ. Stoffe, die nicht auf Änderungen der Konst. zurückzuführen sind, z. B. die Farbänderungen des Kongorubins bei Zusatz von neutralen Salzen (besonders von Al⁺⁺⁺), von Säuren u. Basen, die sämtlich das Rot in Blau umschlagen lassen. Der Einfluß der Temp. u. derjenige von Schutzkolloiden (Hämoglobin) zeigt, daß man es mit kolloidchem. Vorgängen zu tun hat. Die roten Lsgg. sind opt. klar, sämtliche blaue trübe; sie gehen nicht oder nur teilweise durch Ultrafilter u. zeigen weder Diffusion noch Dialyse. Ähnlich verhält sich Erica B. Auch bei anderen Farbstoffen, wie sie HANTZSCH zur chem. Erklärung der verschiedenen Färbung herangezogen hat, scheint die kolloidchem. Erklärung die einfachere zu sein. Jene Farbstoffe verhalten sich in festem Zustand opt. den Metallen ähnlich; daher liegt der Analogieschluß nah, daß auch die Farbe der kolloiden Lsgg. wie bei den Metallen von der Teilchengröße abhängt. (Anales soc. espanola Fis. Quim. 22. 156—59.)

W. A. ROTH.

P. Rona und Fr. Lipmann, *Über die Wirkung der Verschiebung der Wasserstoffionenkonzentration auf den Flockungsvorgang beim positiven und negativen Eisenhydroxydsol*. Die Verss. zeigten, daß bei der Elektrolytflockung des Fe₂O₃-Sols mit abnehmender [H⁺] eine geringe, aber deutliche Sensibilisierung eintritt. Die Reihenfolge der Anionen in der Flockung, der Hofmeisterschen Reihe ähnlich mit besonderem Hervortreten von F u. CNS, wird durch Änderung der [H⁺] nicht verschoben. Nach seinem Verh. gegen Elektrolyte gehört das gesamte Sol in die Reihe der hydrophoben, demgemäß bleiben die beobachteten Erscheinungen hinter der durch Verschiebung der [H⁺] am Gelatinesol von LOEB festgestellten weit zurück. Die Umladung des Fe₂O₃-Sols zeigte nur sehr geringe Abhängigkeit vom Säuerungsgrade. (Biochem. Ztschr. 147. 163—73. Berlin, Univ.)

SPIEGEL.

G. Rebière, *Über die Synthese kolloider Micellen. Besonderer Fall der Silbermicellen*. Die verschiedenen elektr., mechan. u. chem. Methoden zur Herst. kolloider Ag-Lsgg. werden besprochen u. auf die physikal. u. chem. Kompliziertheit der Ag-Micellen, welche komplexe Systeme von Ag u. Ag₂O darstellen, hingewiesen. (Rev. gén. des Colloides 2. 105—10. 139—42)

GERNGROSS.

G. Tammann und H. Diekmann, *Ein Kennzeichen der Gasabgabe von pulverförmigen Körpern*. Ein auf ein ziemlich feines Pulver aufgebracht Hg-Tropfen

sinkt infolge seiner Oberflächenspannung nicht unter; wenn die Pulverteilchen in Bewegung gesetzt werden, dringt Hg in die nun größer gewordenen Poren ein u. kann niedersinken. Diese Bewegung von Pulverteilchen kann durch Erhitzen hervorgerufen werden, wenn das Pulver dabei Gase abgibt. Die Temp., bei welcher das Hg herunterfällt, nimmt mit der Korngröße (0,2–0,001 mm) u. der Volumendichte des Pulvers zu. Für feinste Holzkohle beträgt die Temp. 25°, Quarz 80°, Marmor 130°, Seesand 180°. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 135. 194–96. Göttingen.) BIK.

René Dubrisay, *Über die Capillaritätserscheinungen, die sich bei Gegenwart von Fettsäuren und Alkalien an der Trennungsfläche von Wasser und Benzol bemerkbar machen.* (Vgl. DUBRISAY u. PICARD, C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 205; C. 1924. I. 1161.) Nach den an *Buttersäure, Isobuttersäure, Valerian-, Isovalerian-, Capron-, Caprin-, Laurin-, Myristin-, Stearin-, Arachin-, Neocerotin- u. Melissinsäure* angestellten Unterss. müssen die von DONNAN (Ztschr. f. physik. Ch. 31. 1899) bzgl. des „Donnanschen Phänomens“ gemachten Ausführungen bestätigt werden; das Phänomen zeigt sich nur an den höhermolekularen Säuren, beginnend mit Laurinsäure. In Ggw. von 1/100-n. NaOH, oder mit konz. NaOH + NaCl findet jedoch auch bei den niedrigeren Säuren eine Erniedrigung der Oberflächenspannung statt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 1976–77.) HABERLAND.

L. Gurwitsch, *Über die Aktivität der Oberflächenschicht von Flüssigkeiten.* Ein zur Hälfte in W. eingetauchter Krystall zeigt da, wo er aus dem W. herausragt, nach kurzer Zeit eine Einkerbung. Lösungsverss. des Vf. von Campher in W., u. Paraffin in CS₂ bzw. CCl₄ zeigen, daß die Auflösung von festen Körpern an der Oberfläche von Fl. ganz unabhängig von Konvektionsströmen irgendwelcher Art, energischer als im Innern vor sich geht. Eine Erklärung dieser Erscheinung bietet vielleicht die van der Waals-Bakkersche Theorie, wonach die Oberflächenschicht eine kleinere D. als die ganze Masse der Fl. besitzt. Kleinerer D. würde größere Lösungsfähigkeit entsprechen. (Ztschr. f. phys. Ch. 109. 375–77. Baku, Univ.) ULM.

Clarke E. Davis, Henry M. Salisbury und M. T. Harvey, *Oberflächenspannung von Gelatinelösungen.* Krit. Wiedergabe der bisherigen Arbeiten über das Thema. Es wird mit dem Morganschen Tropfengewichtapp. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 349; C. 1911. I. 1475) der Einfluß von Konz., Temp., pH u. Alterung auf die Oberflächenspannung von vorher filtrierten Gelatinelsgg. ermittelt. Mit steigender Konz. wird das Tropfengewicht geringer. 1%ig. Gelatinelsg. zeigt bei steigender Temp. Abfall des Tropfengewichtes bis 38°; von hier an verschwindet der Temperatureinfluß auf die Oberflächenspannung. Das Gleiche gilt für 3%ig. Lsgg., nur daß die Oberflächenspannung vor Erreichung des Minimums bei 38° ein Maximum bei ca. 28° zeigt. Die interessante Tatsache, daß bei 38° der Einfluß der Temp. auf das Tropfengewicht verschwindet, wird durch den Übergang der Gelatine von der „Gel.“ in die „Sol.“-Form bei 38° (DAVIS u. OAKS, Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 464; C. 1922. I. 1201) erklärt u. als ein neuer Beweis für diese beiden Modifikationen des Glutins betrachtet. pH beeinflußt das Tropfengewicht wesentlich — stärker bei unreiner als bei durch Waschen bei isoelekt. Rk. gereinigter Gelatine — ohne daß aber regelmäßige Beziehungen aus den Kurven ersichtlich werden. Alterung veranlaßt leichten u. regelmäßigen Abfall der Oberflächenspannung (Ind. and Engin. Chem. 16. 161–63. New York, National Biscuit Co.) GERNGROSS.

H. Wastl, *Über die Oberflächenspannung von Saponinlösungen.* Saponine verschiedener Herkunft zeigen eine verschiedene Beeinflussung der Oberflächenspannung durch Säure- oder Alkalizusatz; man kann die Saponine aber nicht hiernach in eine Reihenfolge ordnen, da die Reihenfolge durch Veränderung der [H] verschoben wird. (Biochem. Ztschr. 146. 376–79. Wien, Univ.) A. R. F. HESSE.

F. E. Bartell, *Membranpotentiale und ihre Beziehung zur anomalen Osmose*. (Vgl. BARTELL u. CARPENTER, Journ. Physikal Chem. 27. 252; C. 1924. I. 463.) Anomale Osmose ist die Erscheinung, daß mit steigender Konz. des Lösungsm. die Osmose ansteigt, abfällt u. wieder ansteigt, so daß das Diagramm, welches die Beziehung Osmose zur Konz. darstellt, N-Form annimmt. Sie schließt verstärkte positive u. auch negative Osmose, d. h. Wanderung der Fl. von der konz. zur verd. Lsg. ein. Sie ist weitgehend vom Durchmesser der Poren der osmot. Membran abhängig. Es wird eine Theorie zur Erklärung des anomalen osmot. Effektes aufgestellt: 1. In jedem osmot. System herrscht zunächst die Tendenz zur normalen Osmose. (Fl.-Strom von verd. zur konz. Lsg.) Gleichzeitig kann aber ein durch elektr. Kräfte veranlaßter FL-Strom auftreten, der, wenn er in der gleichen Richtung wie der normale osmot. wirkt, die positive Osmose verstärkt, wenn er entgegengesetzt gerichtet ist, sie behindert, ja in negative Osmose verwandelt. 2. Zu beiden Seiten der semipermeablen Membran bildet sich durch verschiedene Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen ein Diffusionspotential heraus, das hier „Membranpotential“ genannt wird. Es wirkt wie das angelegte Potential bei der Elektrosmose. 3. Innerhalb der Poren entsteht durch selektive Adsorption eine elektr. Doppelschicht. Der den Porenwandungen anliegende fl. elektr. geladene Film wandert unter Fl.-Transport unter dem Einfluß des Membranpotentials in der Richtung entgegengesetzter Ladung durch die Poren hindurch zur anderen Seite der Membran. 4. Es wird ein kontinuierlicher elektr. Strom während des Fl. Hindurchtrittes durch die Capillaren von einer Seite der Membran zur anderen angenommen, welcher durch das Medium der elektr. Doppelschicht geht. Die Theorie besagt also, daß das Innere, der Kern der Fl. in den Capillaren, unter dem Einfluß n. Osmose fließt, die den Porenwandungen anliegende, den Kern umhüllende Schicht wandert aber unter dem Einfluß des Membran- u. Capillarpotentials in gleicher oder entgegengesetzter Richtung. Es ist verständlich, daß die Porenweite, von welcher das Größenverhältnis zwischen Kern und Hülle abhängt, die anomale Osmose beeinflußt, desgl. Art u. Konz. der angewandten Elektrolyten, da von diesen nach GUOY, (Journ. Physical Chem. 9. 457 [1910]) die Dicke des Fl.-Films der elektr. Doppelschicht abhängen soll. (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. 19. 265—78. Michigan, Univ.)

GERNGROSS.

Yukiyasu Terada, *Versuche über die Dialysegeschwindigkeit verschiedener organischer und anorganischer Substanzen und die Beeinflussung derselben durch Säuren und Basen*. Vf. vergleicht die Dialysegeschwindigkeit durch Pergamenthäuten von Thiokarmin (Na-Salz), $MgCl_2$, Salicylsäure, Na-Oxalat, Pikrinsäure, Strychninnitrat, Pyridin-Cl, Glykokoll, NH_4 -Oxalat, Pyridin-OH, Anilin-Cl, NH_4 -Acetat, Anilin-OH, $CaCl_2$, Essigsäure, Na-Acetat, H_2SO_4 , NaCl, Oxalsäure, Strychnin-OH, KCl, Harnsäure, Guanidin-Cl, NaOH, NH_4Cl , Guanidin-OH, HNO_3 , HCl, NH_3 mit der von NaCl. Im wesentlichen geht die Dialysegeschwindigkeit dem Diffusionskoeffizienten parallel; Abweichungen, besonders bei Stoffen mit schwer beweglichen Ionen, weisen darauf hin, daß noch besondere Kräfte von Seiten der Membran hinzukommen. Die Rk. der Fl. zeigt manchenmal recht bedeutenden Einfluß: die Dialyse der Anionen wird durch Steigerung des p_H , die der Kationen durch Verminderung derselben, beschleunigt. Die Frage des Grundes der Beeinflussung der Membran durch p_H kann noch nicht sicher entschieden werden. Bei Farbstoffen geht die Änderung der Dialysegeschwindigkeit durch Veränderung des p_H mit Änderung der Adsorption parallel. Die in der Zeiteinheit durch eine Membran hindurchtretende Substanzmenge steigt in ihrem absol. Wert mit der Anfangskonz., ist aber relativ zur Anfangskonz. von dieser nahezu unabhängig. Die Dialysegeschwindigkeit starker Säuren u. Basen wird ebenso wie die Diffusionsgeschwindigkeit durch Zusatz von Neutralsalzen beschleunigt. Läßt man 2 Elektrolyte mit

gemeinsamem einem Ion gegeneinander dialysieren, so wird der Austausch verlangsamt, u. die Differenzen der Dialysegeschwindigkeiten, wie sie sich bei der Dialyse gegen W. zeigen, werden mehr oder weniger ausgeglichen. (Ztschr. f. phys. Ch. 109. 199—222. Frankfurt a. M., Theodor Stern-Haus.) ULMANN.

Raphael Ed. Liesegang, *Über das Absetzen von Ton und anderen Suspensionen*. Vf. teilt einige Beobachtungen über das Sedimentieren von feinkörnigem Bariumsulfat (Blanc fixe) mit, das sich gewöhnlich mit vollkommen scharfer Begrenzung, d. h. ohne überstehende Trübung, absetzt. Stellt man das Bariumsulfat nicht wie üblich mit einem geringen Sulfatüberschuß, sondern einem solchen von Chlorbarium oder einem Zusatz von Glycerin oder von Gelatineslg. her, so bleibt lange eine Trübung über der Hauptmasse des sonst scharf abgegrenzten Hauptnd. bestehen; auch die Höhe der Sedimentation der Bariumsulfatndd. wird durch diese Zusätze beeinflusst. (Sprechsaal 56. 513—14. 1923.) WECKE.

Elroy J. Miller, *Adsorption durch aktivierte Zuckerkohle*. III. *Nachweis der hydrolytischen Adsorption*. (II. vgl. BARTELL u. MILLER, Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1106; C. 1923. III. 585) Reinste aktivierte Zuckerkohle hydrolysiert die Salze organ. Säuren, indem die Säure von der Kohle adsorbiert wird, das Alkali jedoch in Lsg. bleibt. Durch wiederholte Extraktion mit Bzl. u. Ausschütteln der Extrakte mit W. konnte die adsorbierte Säure der Kohle wieder vollständig entzogen werden. Die quantitative Analyse ergab, daß die adsorbierte Säure genau dem in Lsg. befindlichen Alkali entsprach. Untersucht wurden folgende organ. Salze: C_6H_5COONa , $(C_6H_5COO)_2Ba$, *Na-Salicylat*, *Na-Succinat*, *K-Oxalat*, *Na-Acetat*. Auch Salze anorgan. Säuren ($NaCl$, KCl , KNO_3 , K_2SO_4) werden in gleicher Weise hydrolyt durch Zuckerkohle gespalten. Vorteilhaft werden diese letzteren Verss. ausgeführt, indem man durch Perkolieren dafür sorgt, daß die Alkalikonz. möglichst gering ist. Die anorgan. Säuren können auch hier wieder durch Bzl. der Kohle entzogen werden; schneller gelingt das Ablösen jedoch durch Behandeln mit sd. 0,02-n. NaOH. Die einmal benutzte Kohle kann durch Waschen mit W. u. Ausglühen immer von neuem verwendet werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 1150—58. East Lansing [Mich.], Agricult. Coll. Experiment Station.) HABERL.

J. Escher-Desrivières, *Mitreißen des Poloniums in natriumalkalischer Lösung durch verschiedene Stoffe*. (Vgl. ESCHER, C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 172; C. 1924. I. 630) Aus Na-alkal. Lsgg. von Polonium wird dieses in gleicher Weise durch ein unl. Hydroxyd wie durch Tierkohle mitgerissen. Für eine gegebene Menge des Adsorptionsmittels ist die Menge des mitgerissenen Poloniums allein abhängig von der Anzahl der vorhandenen Na-Moll. in der Mischung. Die mitgerissene Menge (X) läßt sich auf Grund von Verss. mit $Fe(OH)_3$ durch folgende empir. Formel ausdrücken: $X = \frac{a}{m^k} e^{\alpha n}$. Hierin bedeutet: m-Menge des Adsorptionsmittels, k eine zu bestimmende Konstante, a eine von der Wahl der Einheiten abhängige Konstante, α hängt von der Natur des Adsorptionsmittels ab, u. kann zwei verschiedene Werte je nach der Normalität (n) der Lsg. annehmen: α für $n < 9$ u. $\alpha' = 0,4\alpha$ für $n > 9$. In schwach alkal. Lsgg. (0,1-n. NaOH) wird Polonium schon durch Spuren einer festen Verb. vollständig mitgerissen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 1713—14.) HABERLAND.

B. Anorganische Chemie.

B. Cabrera und A. Duperier, *Änderung der diamagnetischen Konstante des Wassers mit der Temperatur*. Während die diamagnet. Konstante des W. bei 20° genügend genau bekannt ist ($-7,200 \times 10^{-7}$), widersprechen sich die Angaben über den Temp.-Koeffizienten. Bei den Verss. der Vf. befindet sich das W. in

einem 5 mm weiten Quarzrohr, das innerhalb der Bohrungen eines Magneten elektr. geheizt wird. Gemessen wird nach der Faradayschen Kompensationsmethode mit leerem u. gefülltem Rohr; der Temp.-Koeffizient der Suszeptibilität des Quarzes ist bis 130° Null. Das W. wird vor dem Vers. luftfrei gekocht u. durch Paraffin gegen Luftaufnahme geschützt. Ist χ die diamagnet. Konstante, so ergibt sich der Temp.-Koeffizient aus der Interpolationsformel: $-\frac{d\chi}{\chi} = [1,63 + 0,0163(t - 20)] \cdot 10^{-4}$. Der Wert ist also im Gegensatz zu den letzten Beobachtungen von PICCARD u. von MAREK negativ. (Anales soc. espanola Fis. Quim. 22. 160—67. Madrid, Lab. de Invest. fis.)

W. A. ROTH.

H. B. Hachey, *Die Rotation schmelzenden in Benzol suspendierten Eises*. In Besprechung einer Arbeit von A. ARTOM über B. von Hagel ist in den Science Abstracts darauf hingewiesen worden, daß Eis, in Bzl. suspendiert, rotiert. Vf. bestätigt dies u. stellt fest, daß die Geschwindigkeit der Rotation mit abnehmender Temp. des Bzl. sinkt u. bei 0° ganz verschwindet. Die Erscheinung tritt auch in Gasolin, nicht aber in W. auf u. ist wahrscheinlich auf das Niederfließen des dichterem Schmelzw. zurückzuführen, das infolge der auf das Eis wirkenden unregelmäßigen Bewegung eine Drehung herbeiführt, besonders wenn das umgebende Medium erheblich geringere D. hat. (Journ. Franklin Inst. 197. 825—27.)

SPIEGEL.

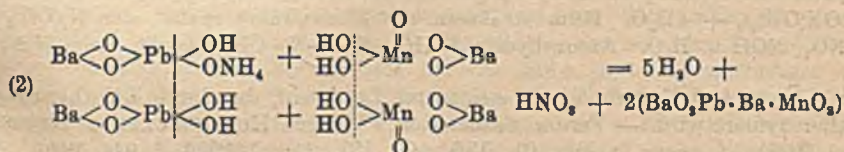
J. Kasarnowsky, *Tellurige Säure als Base*. (Vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 128. 17. 130. 140; C. 1923. III. 346. 1924. I. 144.) Bei der Unters. der Löslichkeit von H_2TeO_3 u. TeO_3 in HCl verschiedener Konz., durch analyt. Best. des Gesamt-Te-Gehaltes (bei TeO_3) u. durch elektrometr. Best. der Konz. von Te^{++++} , findet Vf. daß H_2TeO_3 eine raschere Umwandlung erleidet als TeO_3 . Die Te^{++++} -Konz. wächst bei steigendem Säuregehalt proportional der 4. Potenz der [H]. — $H_2TeO_3 + 4H^+ = Te^{++++} + 3H_2O$. — Weiter findet Vf. $[Te^{++++}]/[H]^4 = 300$ (Bodenkörper H_2TeO_3) u. $= 0,021$ (Bodenkörper TeO_3); die Te^{++++} -Konz. in reiner gesätt. H_2TeO_3 -Lsg. $= 0,2 \cdot 10^{-10}$, der Löslichkeitswert von $H_2TeO_3 = 0,3 \cdot 10^{-5}$. H_2TeO_3 gehört zu den schwächsten Basen, die „scheinbare“ Dissoziationskonstante $K_b = [Te^{++++}][OH^-]/[H_2TeO_3] = 1,5 \cdot 10^{-46}$. Es wird hier die Existenz eines positiv geladenen Zentralatoms als freies Ion nachgewiesen, was für die Säuretheorie von KOSSSEL spricht. Die maximale Arbeit der Rk. $[H_2TeO_3] = [TeO_3] + H_2O$ bei 18° berechnet sich zu 5550 ± 500 cal. H_2TO_3 muß bei allen Temp. unterhalb der krit. Temp. des W. labil sein. (Ztschr. f. physik. Ch. 109. 287—301. Moskau, Karpow-Inst.)

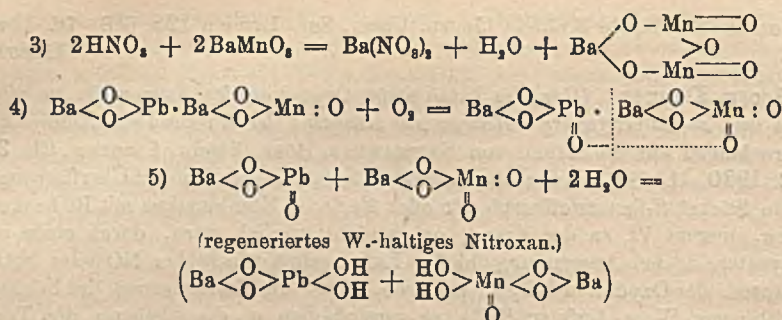
ULMANN.

Hildyard John Eglinton Dobson und Irvine Masson, *Die Aktivität von Wasser in Salzsäure*. Unter der Aktivität von W. in wss. Lsgg. wird der Grad verstanden, zu dem es wie reines W. wirkt. Insbesondere kommt in Betracht das Verh. bei hydrolyt. Vorgängen, z. B. der Inversion von Rohrzucker, das Lösungsvermögen für Stoffe, die mit der ersten gel. Substanz nicht reagieren u. der Partialdruck des W. über der Lsg. Als Kriterium wurde die dritte Eigenschaft benutzt. Der Dampfdruck wurde nach der Strömungsmethode ermittelt u. gleichzeitig ungefähre Bestst. für den der HCl ausgeführt für Konz. der HCl von 0—10,5 n. Die Ergebnisse stimmen bei Berechnung nach der thermodynam. Formel von LEWIS (LEWIS u. RANDALL, „Thermodynamics“, New York 1923, S. 268) gut mit den aus Messungen der EK. von NOYES u. ELLIS (Journ. Americ. Chem. Soc. 39. 2532; C. 1918. II. 599) erhaltenen überein, ebenso mit den Werten von BATES u. KIRSCHMAN (Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 1991; C. 1920. I. 723) aus dem Partialdruck von HCl. Vf. schließen aus den Ergebnissen, daß der Wasserdampf sich nicht von dem aus reinem W. entwickelten unterscheidet, dagegen das „unverbundene“ W. der Lsg. sich in einem anderen Zustand befindet, als in reinem W., verursacht durch gegenseitige Einww. nicht stöchiometr. Art. In Betracht zu ziehen sind molekulare Adhäsionskräfte, polare Orientierung zwischen W. u. HCl u. elektr. von

den Ionen ausgehende Kräfte. (Journ. Chem. Soc. London 125. 668—76. London, Univ.)
HERTEE.

Georg Kassner, *Über die katalytische Oxydation des Ammoniaks zu nitrosen Gasen und zu Salpetersäure. Beitrag zur Kenntnis der Wirkung von Katalysatoren.* Bezugnehmend auf die Arbeit von NEUMANN u. ROSE (Ztschr. f. angew. Ch. 33. I. 41; C. 1920. II. 685), in der als die besten Katalysatoren bei der Überführung von NH_3 in Stickstoff-Sauerstoffverb. Pt oder Fe_2O_3 in Kombination mit Bi festgestellt werden, kommt Vf. zu der Frage, ob es nicht möglich wäre, durch einen neuen Katalysator u. bei Anwendung bloßer Luft anstatt wie bisher NO oder N_2O als Hauptprod. der Oxydation NO_2 zu erhalten, ferner die Kondensation der Stickoxyde mit Hilfe von W. u. Luft zu HNO_3 zu vereinfachen u. die Ausbeute der Technik von etwa 80% wie bisher auf nahezu 100% zu steigern. Auf früher gemachten Beobachtungen (Arch. der Pharm. 251 596; C. 1914. I. 1122) fußend, stellte Vf. einen Katalysator her, der aus 1 Atom Pb, 1 Atom Mn, 2 Atomen Erdalkalimetall u. so viel O (theoret. 7 Atomen) bestand, daß damit die B. von metalleisauerem u. mangansaurem Erdalkali möglich ist, u. dessen Anwendung bei der NH_3 -Oxydation mit Luft zu dem gewünschten Ziele geführt hat. Der als Nitroxan bezeichnete Katalysator wird am besten aus einer Mischung von hochprozentigem Ba-Orthoplumbat u. MnO_2 , die beim Erhitzen an der Luft in eine Verb. $\text{BaPbO}_3 \cdot \text{BaMnO}_4$ übergeht, dargestellt. — Vf. untersuchte das Nitroxanverf., d. h. die katalyt. Wrkg. des Nitroxans bei der NH_3 -Oxydation durch Luft, an eine Reihe von Verss., die bei höherer (über 500°) u. bei niedriger Temp (250—450°) durchgeführt wurden. In ersterem Falle entstand in der Hauptsache HNO_3 , die an kalten Stellen des Katalysators als $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ gebunden war, u. nitrose Gase, deren Gehalt an NO, gegenüber dem an NO umso mehr zunimmt, je näher die Betriebstemp. an die Zers.-Temp. des $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ heranreicht. — Bei niedriger Temp. wurden die Verhältnisse eingehender studiert. Der Rk.-Verlauf wurde am O_2 -Gehalt der Reaktionsluft verfolgt. Erst wurde eine kontinuierliche Betriebsweise in 2 Perioden angewandt: bei etwa 260—450° wurde die sich bildende HNO_3 auf den Katalysator als $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ fixiert, dann bis 700° erhitzt u. abgetrieben. Während der ersten Periode änderte der Katalysator nur selten sein Aussehen, nach der zweiten ließ seine Wirksamkeit nach, da das hohe Erhitzen sich als schädlich erwies. Um letzteres zu vermeiden, wurde das im Katalysator enthaltene $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ durch Waschen mit W. entfernt. Das $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ bildet mit den Komponenten des Nitroxans einen einzigen Komplex u. kann bis zu 15% des Nitroxangewichtes aufgespeichert werden, durch Hinzufügen von $\text{Ba}(\text{OH})_2$ sogar über 25%. Das verbrauchte Ba des Katalysators kann durch $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ersetzt werden, u. nach dem Entwässern im Luftstrom gewinnt der Katalysator seine volle Oxydationskraft wieder. Seine Zus. erwies sich als sehr wichtig für die Ausbeuten u. der Vf. stellt, gestützt auf den Nachweis, der bei der Katalyse auftretenden Zwischenkörper, eine Theorie über die Wirkungsweise des Nitroxans als Katalysator bei NH_3 - u. NO-Oxydationen auf u. stellt auch das Optimum des Verhältnisses seiner Komponenten fest. Im Verlauf der Rk. nimmt Vf. folgende Vorgänge an:

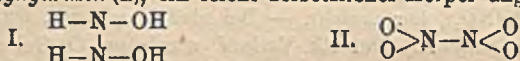




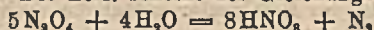
(Ztschr. f. angew. Ch. 37. 373—82. Münster i. W.)

KUNAU.

F. Raschig, *Oxydation des Hydroxylamins*. Die *Oxydation des NH₂OH mit KMnO₄* ist von vielen äußeren Bedingungen abhängig, welche den Vorgang zu einem höchst komplizierten gestalten, so besonders von der Konz. des Oxydationsmittels; darum wurde dieses von vornherein im Überschuß angewandt, u. dieser dann zurücktitriert. Da auch die Geschwindigkeit, mit der KMnO₄ zur NH₂OH-Lsg. gegeben wurde, von Einfluß auf die Rk. ist, so mußte stets NH₂OH zur KMnO₄-Lsg. gefügt werden. Aus einer Reihe von Verss., in denen zu je 50 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KMnO₄ verschiedene Mengen $\frac{1}{10}$ -n. H₂SO₄ (1 bis 4 ccm) u. $\frac{1}{10}$ -n. NH₂OH (2—8 ccm) zugesetzt wurden, ist ersichtlich, daß auf 1 Mol. NH₂OH ungefähr 5 OH-Gruppen verbraucht werden. Das würde der B. eines Körpers von der Zus. NO₂ entsprechen, das bekannte Stickstoffdioxid zerfällt aber in wss. Lsg. zu HNO₂ u. HNO₃. Dieser Vorgang wird folgendermaßen erklärt: als Anfangsprod. der Oxydation wird *Dioxyhydrasin* (I), ein leicht zersetzlicher Körper angenommen; daraus



entsteht das *Dioxydimid* OH—N=N—OH, daraus *Distickoxyd* O=N—N=O u. daraus ein Stickstofftetroxyd der Konst. (II), worin der Stickstoff so abgesätt. ist, daß KMnO₄ nicht mehr darauf einwirken wird. Dieses dritte isomere Stickstofftetroxyd (vgl. S. 17) wird *Orthostickstofftetroxyd* genannt. Verss., den Körper zu isolieren, schlugen fehl. Die Zers. scheint der Gleichung:



zu folgen, doch wurde auch N₂O gefunden. Wird die Oxydation des NH₂OH bei Ggw. von mehr H₂SO₄ (bis 16 ccm $\frac{1}{10}$ -n.) vorgenommen, so werden auch mehr als 5 OH-Gruppen (bis 5,5) verbraucht. Unter diesen Bedingungen wirkt KMnO₄ teilweise schneller, als sich 2 HNOH-Gruppen zum Dioxyhydrasin vereinigen, u. oxydiert diese zu HNO₃. Eine vollständige Oxydation zu HNO₃ ist mit KMnO₄ allerdings nicht möglich, das gelingt aber mit HClO, weil es mit großer Geschwindigkeit einwirkt. Ein geringer Überschuß an NH₂OH bleibt dabei unverändert, u. der Rest ist vollständig zu HNO₃ oxydiert, erst bei doppeltem NH₂OH-Überschuß entsteht auch HNO₂. — In alkal. Lsg. entsteht ein Körper von der Oxydationsstufe des NO, den THUN (vgl. Monatshefte f. Chemie 14. 302 [1893]) *Azooxyhydroxyl*, H₂N₂O₃, nennt, der aber nicht isoliert werden konnte. Nach Verss. des Vf. entsteht das Hydrat dieser Verb., das *Tetraoxyhydrasin* (HON(OH)₂), nach: 2NH₂OH + 6OH = (HON(OH)₂)₂ + 4H₂O. Beim Ansäuern mit Mineralsäure spaltet sich N₂(OH)₂ in HNO₃, NOH u. H₂O. *Azooxyhydroxyl*, HO—N—N—OH entsteht, wenn H₂N₂O₃

mit J-Überschuß längere Zeit in essigsaurer Lsg. steht, das durch KMnO₄ zu N₂O₄ weiteroxydiert wird. — Ferner wendet sich Vf. gegen KURTENACKER u. NEUSSER (vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 130. 199. 131. 27; C. 1924. I. 944. 1336), die

sowohl THUM als auch Vf. falsch zitieren. Zur Richtigstellung betont Vf. nochmals, daß bei Oxydation in sd. Lsg. kein NO, in k. Lsg. keine HNO₃ entsteht. Bei Oxydation mit NaOCl ist starke Gasentw. zu bemerken. Neben viel N₂O entwickelt sich etwas N₂. Aus dem 10. Teil des NH₂OH entsteht HNO₃ in saurer Lsg. HNO₃. Bei Zusatz von verd. NaOCl entweicht reiner N₂. Die Oxydation mit NaOCl geht jedenfalls nur halb so weit wie die mit KMnO₄, u. ist von einer Erhöhung der Temp. begleitet. Die HNOH-Reste spalten sich daher größtenteils zu N₂ u. H₂O, oder sie oxydieren sich weiter zu ONH, das hier zum ersten Mal in alkal. Lsg. vorkommt. — In essigsaurer Lsg. oder bei Ggw. von NaHCO₃ wird NH₂OH auch von Jod oxydiert. Die Resultate fallen um 5–15% höher aus, als der Gleichung NH₂OH + 2J = 2HJ + NOH entspricht. Am Nachblauen läßt sich HNO₃ erkennen. Zur genauen Best. des NH₂OH ist die Titration des Jod-Überschusses mit Na₂S₂O₃ daher nicht geeignet. Der Vorgang ist folgender: Jod oxydiert zum HN(OH)-Rest, woraus (HNOH), u. dann Dihydrostickoxydul, $\text{HN} \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \text{NH}$

wird, dieses wird durch J₂ zu N₂O oxydiert, kleine Mengen gehen auch in H₂N₂O₂ über, welche zu NO oder HNO₂ abspaltenden Körpern oxydiert wird. — Ferner werden noch die Oxydationen des NH₂OH mit KJO₃, KBrO₃, KClO₃, u. die Einw. von K-Persulfat K₂S₂O₈ auf Hydroxylaminsulfat beschrieben. (Schwefel- u. Stickstoff-Studien 1924. 163–87. Sep. v. Vf.)

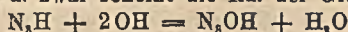
JOSEPHY.

F. Raschig, *Oxydation des Hydrazins und seiner Sulfosäuren*. N₂H₄ eignet sich als Urterersubstanz sowohl zur Einstellung von Alkalilsgg. als auch für Jodlsgg., von denen es glatt zu N₂ oxydiert wird. Aus schwacher HCl umkrystallisiertes Hydrazinsulfat wird bei 100° getrocknet. Eine gewogene Menge wird bei Ggw. von Methylorange ungel. mit NaOH titriert. Am Umschlagpunkt, bei dem die Rk.: 2N₂H₄H₂SO₄ + 2NaOH → (N₂H₄)₂·H₂SO₄ + Na₂SO₄ + 2H₂O beendet ist, wird etwas NaHCO₃ zugesetzt u. bei Ggw. von Stärkelsg. mit Jod weiter titriert. Bis zur Blaufärbung wird 4mal so viel 1/10-n. J gebraucht als vorher 1/10-n. NaOH. Fast alle Oxydationsmittel wirken auf N₂H₄ in derselben Weise wie Jod. Eine Ausnahme macht nur KMnO₄ in saurer Lsg., u. bei Einw. von Bromid-Bromat in saurer Lsg. auf großen N₂H₄-Überschuß entstehen geringe Mengen HN₂. Bei Oxydation mit KMnO₄ in h. schwefelsaurer Lsg. entsteht (NH₄)₂SO₄ u. zwar weniger, als der Hälfte des angewandten N₂H₄ entspricht (vgl. PETERSEN, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 5. 1 [1894]), daneben entsteht N₂ u. H₂SO₄. Vf. gibt folgende Erklärung für die B. von NH₂ bei diesem Vorgang: aus H₂N—NH₂ entsteht ein unbeständiger Körper HN—NH₂, Imidamin, der sich unter Aufnahme von W. in Stickstoffhydrat HNOH u. NH₂ spaltet. Bei Anwendung von KMnO₄-Überschüssen in der Kälte werden auf 1 Mol. N₂H₄ fast 2OH-Gruppen verbraucht. N₂O wurde nicht unter den Oxydationsprodd. gefunden. Es scheint, als greife das KMnO₄ nur an einer Seite des N₂H₄ an, an der anderen bildet H₂SO₄ ster. Hinderung, denn geht man von Hydrazinchlorid aus u. oxydiert mit KMnO₄ in salzsaurer Lsg., so werden beinahe 3OH-Gruppen auf ein N₂H₄ gebraucht, bei größerem HCl-Zusatz sogar mehr als 3.

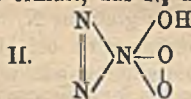
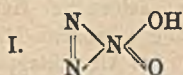
Hydrazinmonosulfosaures K, H₂N—NHSO₃K, reagiert in essigsaurer Lsg. oder mit NaHCO₃ mit Jod ebenso wie Hydrazin. Bei Einw. von KMnO₄ in alkal. Lsg. trat N₂-Entw. ein, bis zur vollständigen Zers. wurden 2OH-Gruppen verbraucht, der Rückstand enthielt den Sulfogehalt in Form von SO₃. Hier ist zuerst HN—NSO₃K, diimidomonosulfosaures K entstanden, das sich in N₂ u. KHSO₃ spaltet. *Hydrazindisulfosäure* entsteht bei der Einw. von Chlorsulfonsäure auf N₂H₄H₂SO₄ bei Ggw. von Pyridin. N₂H₄(SO₃K)₂·H₂O ist in k. W. sl., gegen Oxydationsmittel ist es ziemlich beständig. Seine Konst. ist s. KSO₃·NH·NH·SO₃K. Mit KOH entwickelt sich reiner N₂; N₂H₄(SO₃K)₂ + 2KOH = N₂ + 2K₂SO₃ +

$2\text{H}_2\text{O}$. Wahrscheinlich werden die Sulfogruppen durch Hydroxyl ersetzt, u. es entsteht primär $(\text{HNO}_2)_2$, welches schnell in N_2 u. H_2O zerfällt. (Schwefel- u. Stickstoff-Studien 1924. 188—200. Sep. v. Vf.) JOSEPHY.

F. Raschig, *Oxydation der Stickstoffwasserstoffsäure*. Über die Oxydation der N_2H mit Jod vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 2088; C. 1916. I. 89, mit NaOCl vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4194; C. 1909. I. 257. N_2H wird in alkal. u. neutraler Lsg. durch KMnO_4 gar nicht angegriffen. In schwefelsaurer Lsg. findet langsam Oxydation statt, u. zwar scheint die Rk. der Gleichung:

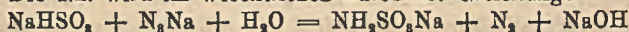


zu folgen, denn bei der Rk. von 100 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KMnO_4 mit 4 ccm 10-n. H_2SO_4 u. 3 ccm 1-n. N_2Na -Lsg. wurden auf 1 N_2Na rund 2 OH-Gruppen gebraucht. Die Analyse des entwickelten Gases ergab, daß neben der oben genannten Rk. ein Teil der N_2H zu N_2 oxydiert wird, dieses zerfällt u. bildet N_2 -Moleküle. N_2OH , das Wasserstoffhypoazid genannt werden könnte, besitzt ähnliche Eigenschaften wie HClO , aus KJ macht es langsam J frei. Dadurch wird bei Best. des überschüssigen KMnO_4 durch Titration des frei gemachten Jods mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. Nachblauen verursacht. N_2OH zers. sich nach einigen Minuten in O_2 u. vielleicht N_2H . Je größer der Überschuß des angewandten KMnO_4 ist, desto mehr N_2OH entsteht, doch wird eine vollständige Oxydation zu N_2OH niemals erreicht. Läßt man die Oxydation des N_2H mit KMnO_4 in borsaurer Lsg. bei N_2Na -Überschuß vor sich gehen, so tritt als Oxydationsprod. auch HNO_2 auf. Das wird durch Oxydation eines Teils der N_2H zu (I.) u. schließlich zu (II.) erklärt, das N_2 als Gas abspaltet,



wobei HNO_2 zurückbleibt. Wird statt mit Borsäure mit einem CO_2 -Strom gearbeitet, so krystallisiert nach Filtration des MnO_2 u. Zusatz von etwas Na-Acetat sogar KNO_2 aus. Dieselbe Rk. findet auch in schwefelsaurer Lsg. statt, HNO_2 läßt sich darin in der üblichen Art nachweisen. (Schwefel- u. Stickstoff-Studien 1924. 201—12. Sep. v. Vf.) JOSEPHY.

F. Raschig, *Reduktion der Stickstoffwasserstoffsäure*. Durch saure Reduktionsmittel, wie SnCl_2 u. HJ , wird N_2H zu $\text{NH}_3 + \text{N}_2$ red. Schwächere Reduktionsmittel wirken langsam oder gar nicht. NaHSO_3 wirkt in der Kälte gar nicht ein, nach 30std. Erwärmen auf 100° enthielt das Gemisch Sulfit, das nach Zusatz von Na-Acetat mit einem BaCl_2 -Überschuß vollständig gefällt wurde, ferner Amidosulfosäure, denn es gab nach Zusatz von NaNO_2 u. HCl Sulfatrk., u. etwas NH_3 , aber kein N_2H_4 . Die Rk. wird im wesentlichen durch die Gleichung:



wiedergegeben, doch hatte sich weniger N_2 entwickelt, als sich nach der Gleichung berechnet. Vf. vermutet daher, daß sich nebenher auch die Rk.:



abspielt. Na_2SO_3 u. alkal. SnCl_2 -Lsg. sind ohne Einw. auf N_2Na . Bei der lebhaften Einw. von Al.-Grieß oder -Blech bei Ggw. von Alkali war auch N_2H_4 unter den Reduktionsprodd., NH_3 war schon am Geruch zu erkennen. Die Analyse ergab, daß $\frac{1}{4}$ des angewandten N_2Na unangegriffen blieb. Auf 1 Mol. des red. N_2Na hatte sich 1 Mol. NH_3 gebildet. Es wird angenommen, daß die Red. zunächst der Gleichung $\text{N}_2\text{H} + \text{H}_2 = \text{N}_2 + \text{NH}_3$ folgt, dann weitergeht nach:



doch wurde bedeutend weniger N_2H_4 gefunden. Bei rascher Red. (4 Stdn.), die durch Anwärmen mit lauwarmem W. bewirkt wurde, bestand das entwickelte Gas zu 50% aus H_2 u. 50% N_2 . Vf. hält es für wahrscheinlich, daß der ganze ent-

stehende N_2 sofort zu Diimid red. wurde, welches dann zum größten Teil in $N_2 + H_2$ zerfiel; nur ein kleiner Teil (bis zu $\frac{1}{4}$) entging dem Zerfall u. wurde zu N_2H_4 reduziert. Die gegebenen Analysenübersichten passen in Anbetracht der durch die vielen Einzelbest. sich häufenden Analysenfehler zu diesem Reaktionsschema. (Schwefel- u. Stickstoff-Studien 1924. 213—20. Sep. v. Vf.) JOSEPHY.

B. J. Lang, *Die Reinigung von Helium*. (Vgl. Mc Lennan u. Shrum, Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] 16. Sekt. III. 181; C. 1923 III. 104.) He wurde von N_2 u. H_2 befreit, vgl. Abb. der App. im Original. Der Grad der Unreinheit wurde durch Best. der D. gemessen. Entfernung von O_2 wurde durch Absorption des Gases von Holzkohle bei fl. Luft erreicht. Der Gehalt an H_2 wurde aus der Volumenabnahme des Gases, nachdem es bei 400° über CuO geströmt war, bestimmt. (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] 17. Sekt. III. 181—88. 1923. Toronto, Univ.) JOSEPHY.

H. Austin Taylor, *Die Bildung von Phosphorpentachlorid aus Phosphortrichlorid und Chlor*. Vf. sucht zu zeigen, daß die B. von PCl_5 aus PCl_3 u. Cl_2 eine unkatalysierte Rk. ist, die bei Abwesenheit von W. u. in der Gasphase stattfindet. Es wurde untersucht, ob die Ausbeuten an PCl_5 verschieden waren, wenn es an einer typ. polaren Oberfläche, Glas, oder an einer typ. nichtpolaren Oberfläche, Paraffinwachs, gebildet war. Dabei ergab sich, daß die Rk. zwischen trockenem PCl_3 u. Cl_2 in trockenem N_2 in beiden Fällen gleich verläuft. Da also die Polarität der Oberfläche keine Rolle spielt, u. die Rk. nicht durch einen Katalysator, wie z. B. W. beeinflusst worden ist, so ist sie eine reine Gasrk. Das bei gleichzeitigem Einleiten von PCl_3 u. Cl_2 gebildete PCl_5 liefert einen übersättigten Dampf, welcher an in dem Gefäß enthaltenem kondensierten PCl_5 als eine weiße Wolke niedergeschlagen wird. Diese Wolkenbildung wird bei Ggw. von W. vollständig vermieden. (Journ. Physical Chem. 28. 510—13. Princeton [N. J.]) JOSEPHY.

G. Fester und G. Brude, *Zur Kenntnis des Kohlenoxyds*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 2245; C. 1924. I. 146.) Pd, auf akt. Träger wie akt. Kohle oder SiO_2 niedergeschlagen, katalysiert den Zerfall des CO in CO_2 u. C schon unter 100° . Gleichzeitig setzt sich das CO, wenn W. vorhanden ist, zu CO_2 u. H_2 um. In Ggw. des Pd-Katalysators wird CO schon bei Zimmertemp. durch O_2 zu CO_2 oxydiert. Die erwartete vorzugsweise Oxydation bei niedrigen Temp. aus Mischungen mit H_2 trat dagegen dagegen nicht ein. Gegen V_2O_5 erwies sich das CO jedoch bei ausreichendem Partialdruck als das stärkere Reduktionsmittel. CO wird durch V_2O_5 auch in saurer Lsg. langsam oxydiert. — Eine nachweisbare B. von Äthylen aus CO u. H_2 ließ sich entgegen den Angaben von ORLOW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 893; C. 1909. I. 735) u. früheren eigenen Verss. (FESTER, Brennstoffchemie 2. 244; C. 1922. III. 960) nicht erzielen. (Brennstoffchemie 5. 49—53. Frankfurt a. M.) TROPSCH.

C. A. Jacobson, *Kieselfluorwasserstoffsäure*. III. *Titrationmethoden und Eigenschaften*. (II. vgl. Journ. Physical Chem. 27. 761; C. 1924. I. 871.) Vf. gibt eine Methode zur *titrimetr. Best. der H_2SiF_6* , die gegenüber den andern eine Verbesserung bedeutet, wenn sie auch selbst nicht vollkommen ist. Die Titration wird in 2 Stufen ausgeführt. Zu 10 ccm der wss. Lsg. der Säure, worin nicht mehr als 0,1—0,2 g H_2SiF_6 sein sollen, werden bei 0° ca. 1 g KCl oder NaCl gegeben, u. dann wird die freigewordene HCl mit 1-n. Alkali titriert bei Ggw. von Methylorange. Das Gemisch wird bis zu 50 oder höchstens 75 ccm mit W. aufgefüllt, auf 95° erhitzt u. bei dieser Temp. bei Ggw. von Phenolphthalein mit Alkali titriert. Die Rk. dieser Stufe ist $K_2SiF_6 + 4KOH = 6KF + H_2SiO_4$. Die Konz. der Ausgangslsg. darf nicht weniger als $1-2\%$ betragen, während der tatsächliche Betrag an titrierter Säure klein sein muß, u. die Temp. der ersten Stufe muß möglichst tief gehalten werden, damit nicht die Rk. der 2. Stufe einsetzt, bevor die

erste beendet ist. Bei der 2. Titration werden etwas zu hohe Werte erhalten, daher wird eine negative Korrektur ($-0,64\%$ bei Titration 26 bis 58% ig. Säure) angebracht. Der Fehler wird durch Adsorption der freien Säure an das niedergeschlagene K_2SiF_6 erklärt, oder dadurch, daß starke Alkalien Glas u. verschiedene Silicate angreifen. Je mehr W. anwesend ist, desto größer sind die Abweichungen, weil etwas H_2SiO_4 sich in W. löst u. mit Alkali Ortho- oder Metasilicat bildet. — Bei Zimmertemp. kann H_2SiF_6 bis zu 61% konzentriert werden, bei dieser Konz. riecht die Säure nach den Zersetzungsprodd. Sie schmeckt wie Alaun. D.²⁸ einer $60,79\%$ ig. Säure ist 1,4634 u. der Brechungsindex bei denselben Bedingungen 1,3465. In verd. Lsg. kann H_2SiF_6 in Glasgefäßen aufgehoben werden. (Journ. Physical Chem. 28. 506—9. Morgantown.) JOSEPHY.

Rudolf Vogel, *Über Wachstum und Aufzehrung metallischer Krystallite im Konglomerat*. Vf. beobachtet an gegossenen Metallen mehrfache Korngrenzensysteme u. nach Erhitzen auf hohe Temp. Korngrenzverschiebungen. Da Kaltverformung nicht in Frage kommt, findet also Kornveränderung auch in unbeanspruchtem Zustande statt. Hierbei ändern einige Krystallite ihre Gestalt, indem sie an einigen Korngrenzen wachsen, an anderen von ihren Nachbarn aufgezehrt werden. Gleichzeitig erfolgt eine Abrundung eckiger Begrenzungslinien. — Vf. gibt eine atomist. Deutung der Grenzverschiebung. Die Rekrystallisation sieht er als Wachsen eines Teils bei der Kaltverformung entstandener Korntrümmer an. (Naturwissenschaften 12. 473—80.) SACHS.

Paul Pascal, *Über die Vielfältigkeit der unlöslichen Alkalimetaphosphate*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 211; C. 1924. I. 2416.) Vom NaH_2PO_4 bezw. KH_2PO_4 ausgehend, kann man 5 bezw. 4 Metaphosphate darstellen, die in zwei Gruppen eingeteilt werden. 1. „Madrell-Salz“, aus NaH_2PO_4 bei 250° , Löslichkeit in W., in Lsgg. von Pyro- u. Hexametaphosphaten: $0,1$ g/l (15°), keine Komplexbildung mit Fe- oder UO_2 -Salzen, geht bei 505° in das Trimetaphosphat über. Ein ähnliches K-Salz gibt es nicht. 2. „Kurrol-Salze“ sind in W. nicht l., l. dagegen in Lsgg. von Pyrophosphaten u. Hexametaphosphaten, sie geben Komplexe mit Fe u. UO_2 , ihre Lsgg. haben eine außerordentliche Viscosität. Sie wächst bei Temperaturerhöhung sprunghaft, u. zwar steigt nach einer Erwärmung auf 595 (Na-Salz) bezw. 420° (K-Salz) die Viscosität (bei 20°) einer Lsg. von $0,02$ Mol. Kurrol-Salz u. $0,1$ Mol. Hexametaphosphat im l von 213 bezw. $241,10^{-4}$ auf 338 bezw. $466,10^{-4}$. Nach einer Erhitzung auf 725 bezw. 505° erreicht die Viscosität 674 bezw. $734,10^{-4}$ in C. G. S. Die FF. sind 810 bezw. 838° , die rasch erstarrte Schmelze bildet eine glasige, unl. in W. M., deren Lsgg. in Hexametaphosphatlsgg. nicht zäh sind. Die drei erstgenannten, viscosen Salze sind krystallin., das vierte amorph. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 1541—43.) BIKERMAN.

Th. Sabalitschka und G. Kubisch, *Die Umwandlung des Natriumbicarbonates zu Soda in wässriger Lösung bei Zimmertemperatur, bei höherer Temperatur und beim Kochen*. (Vgl. S. 88.) Wss. Lsg. von $NaHCO_3$ zers. sich bei gewöhnlicher Temp. in verschlossenem Gefäß in Wochen nur wenig unter B. von Na_2CO_3 , wesentlich schneller im offenen Gefäß. Auch bei kurzer Behandlung mit h. u. sd. W. ist die Zers. nur geringfügig. Bei andauerndem Kochen der was. Lsg. wird sie fortschreitend zerlegt, doch nimmt die Geschwindigkeit der Zers. mit der B. von Na_2CO_3 fortdauernd ab. Nach 5std. Kochen waren erst 95% zers. Die Umsetzung wird wiedergegeben durch die Gleichung: $2NaHCO_3 \rightleftharpoons Na_2CO_3 + H_2CO_3$. (Arch. der Pharm. 262. 106—14. Berlin, Univ.) SPIEGEL.

Ernst Weitz und Wilhelm Vollmer, *Eine neue Darstellungsweise von Natriumhyponitrit*. WEITZ u. KÖNIG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2866; C. 1923. I. 250) hatten bei der B. der Dipyridiniumbicarbonate durch Einw. von $NO + CO$, auf Dipyridiniumradikale Hyponitrite als Zwischenprodd. angenommen. Dies entsprach

einer neuerdings angezweifelten Beobachtung von JOANNIS (Ann. Chim. et Phys. [8] 7. 96; C. 1906. I. 319). Vff. fanden, daß in der Tat bei der Einw. von NO auf eine Lsg. von Na im fl. NH_3 Na-Hyponitrit entsteht. Eine bequeme Darst. fanden Vff. in der Einw. von NO auf *Pyridinnatrium* (aus Na u. Pyridin + Bal.) Das aus W. + A. kristallisierte *Hyponitrit*, $\text{Na}_2\text{O}_2\text{N}_2$, enthält lufttrocken $9\text{H}_2\text{O}$ (nicht, wie in der Literatur angegeben, $5\text{H}_2\text{O}$). Schmilzt leicht im Krystallwasser, schäumt über 100° , erstarrt wieder u. zers. sich bei höherer Temp. unter Entw. von N_2O , bei größeren Mengen unter Aufglühen. Rohes trockenes Salz, das vorher nicht mit W. in Berührung gekommen war, explodiert beim Erhitzen. Das K-Salz läßt sich nicht analog gewinnen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1015—18. Halle, Univ.)

POSNER.

Th. Sabalitschka und G. Kubisch, *Über die Zersetzung von Natriumbisulfit in wässriger Lösung*. Disulfitlg., die beim Stehen den Geruch nach SO_2 fast völlig verloren u. Krystalle abgeschieden hatte, wurde untersucht. Auch bei Erwärmen Geruch nur schwach, ebenso Rkk. auf SO_2 . In 5 ccm gefunden $0,0075\text{ g H}_2\text{SO}_3$, $0,146\text{ g NaHSO}_4$ u. $0,2635\text{ g Na}_2\text{SO}_4$. Die Krystalle enthielten $56,27\%$ Na_2SO_4 , Krystallwasser, geringe Beimengungen von elementarem S. Vff. vermuten, daß zuerst B. von neutralem Sulfit (vgl. COULOUMA, Ann. des Falsifications 14. 347; C. 1922. I. 313), dann dessen Oxydation stattgefunden hat. (Arch. der Pharm. 262. 105—6. Berlin, Univ.)

SPIEGEL.

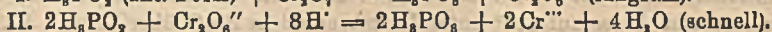
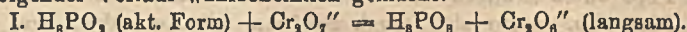
Pierre Jolibois und L. Chassevent, *Über die Lösungen des Calciumsulfats*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 113; C. 1924. I. 543.) Durch Schütteln des unterhalb 300° entwässerten CaSO_4 mit W. wurden gesätt. Lsgg. von $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ dargestellt. Das Ausscheiden des Gipses ist bei $< 10^\circ$ so rasch, daß die Löslichkeit des Halbhydrates nur im Bereiche $10-96^\circ$ bestimmt wurde; 20° : $8,3\text{ g CaSO}_4/1000\text{ g W.}$; $5,6\text{ g}$ bei 40° ; $4,0\text{ g}$ bei 60° ; $2,8\text{ g}$ bei 80° (vom Referenten aus der Kurve ermittelt!) — Die Krystallisationsgeschwindigkeit des $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ aus der gesätt. Lsg. des Halbhydrates ist bei 16° , in Abwesenheit u. bei Ggw. von Gipskrystallen, untersucht worden: Kurven im Original. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 1543—46.)

BIKERMAN.

Earle E. Schumacher und Francis F. Lucas, *Photomikrographischer Beweis für die Kristallstruktur von reinem Ce*. Reines Ce wurde durch Elektrolyse von sehr reinem Ce-Chlorid dargestellt. Sowohl die Anode als auch die Kathode wirkende elektrolyt. Zelle waren aus Acheson-Graphit. Das abgeschiedene Metall wurde mit W. gewaschen u. im Magnesiatiegel mit NaCl umgeschmolzen. Es enthielt $99,9\%$ Ce, $0,03\%$ C u. $0,02\%$ Fe. Proben davon wurden poliert, zur langsamen Oxydation im Exsiccator gelassen, die oxydierte Oberfläche wurde durch schnelles Ätzen mit konz. HNO_3 gereinigt. Aus den Photographien ist ersichtlich, daß metall Ce im regulären System kub. kristallisiert. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 1167—69. New York [NY.], American Telephone and Telegraph Co. u. Western Electric Co.)

JOSEPHY.

Alec Duncan Mitchell, *Untersuchungen über die unterphosphorige Säure*. Teil VI. *Ihre Reaktion mit Chromsäure*. (V. vgl. Journ. Chem. Soc. London 123. 629; C. 1923. III. 523.) Für die Rk. zwischen H_2PO_2 u. H_2CrO_4 bzw. $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ wird folgender Verlauf wahrscheinlich gemacht:



Die akt. Form reduziert demnach zunächst Cr^{VI} zu dem sehr reaktionsfähigen Cr^{V} , dessen intermediäre B. bei der Red. von Cr^{VI} auch von anderen Forschern nachgewiesen ist, u. dieses reagiert weiter auch mit der nicht akt. Form der H_2PO_2 . Die Geschwindigkeit der Rk. ändert sich mit $a^{1/2}$ (a = Anfangskonz. der Chromsäure). Da auch bei anderen Rkk. von $\text{Cr}_2\text{O}_7''$ diese Abhängigkeit gefunden wurde,

erscheint es gerechtfertigt, als empir. Formel für ihre Aktivität $a \times a^{-1/2} = a^{1/2}$ zu benutzen. — Aus den Versuchsdaten läßt sich ableiten, daß die akt. Form der H_2PO_4 nicht aus den Ionen, sondern aus der undissoziierten Säure gebildet wird. — Bei Ggw. von H_2PO_4 ist die Titration von Fe^{2+} mit $K_2Cr_2O_7$ mit einem beträchtlichen Fehler behaftet. Vf. stellt vorläufig die Hypothese auf, daß Fe^{2+} die Chromsäure zunächst zu Cr^{IV} reduziert, das dann auch auf H_2PO_4 einwirken kann. Die Verteilung des verfügbaren O_2 auf die beiden Komponenten erfolgt dann im Verhältnis der Konz. u. der Rk.-Geschwindigkeiten. (Journ. Chem. Soc. London 125. 564—75. London, Univ.)

HERTBE.

Th. Sabalitschka und G. Kubisch, *Über die Umsetzung des Kaliumdichromats in wässriger Lösung*. Das Ergebnis von Dialysevers. spricht für die Annahme von HANTZSCH (Ztschr. f. physik. Ch. 72. 362; C. 1910. II. 3). Ob auch eine Umsetzung des Dichromats zu Hydrochromat stattfindet, kann durch Dialyse nicht erkannt werden. Eine Umsetzung des Hydrochromates zu n. Chromat u. freier Säure war nicht zu beobachten. (Pharm. Zentralhalle 65. 272—74. Berlin, Univ.)

JUNG.

F. Sauerwald, H. Allendorf und P. Landschütz, *Über die Dichte und Ausdehnung von flüssigem und festem grauen Roheisen. (Dichtemessungen bei hohen Temperaturen. V.)* (IV. vgl. Ztschr. f. Metallkunde 14. 457; C. 1923. II. 658) Als Auftriebsfl. wurde NaCl verwendet, dessen D. sich mit der Temp. gemäß der Formel $D. = 1,465 - 0,50(t - 1000)/1000$ ändert. Die D. des grauen Roheisens (3,32% C, 2,72% Graphit, 2,76% Si, 0,56% Mn, 0,492% P, 0,126% S) hat zwischen 800 u. 900° ein Minimum (6,73 bei 840°), beträgt beim F. 6,92, beim F. im fl. Zustande dagegen 6,97. Die Kontraktion bei der Schmelzung ist also 0,62% des Vol. vor der Schmelzung. Die Temp. des Dichteminimums fällt mit dem Punkt (816°) zusammen, bei welchem die B. von Mischkrystallen aus Perlit, Zementit u. Graphit beginnt. Die Kontraktion beim F. ist auf B. von Fe_3C -Moll. zurückzuführen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 135. 327—32. Breslau, Techn. Hochschule.)

BIKERMAN.

Carl E. Baumgarten und Charles G. Maler, *Reaktion zwischen Zinkoxyd und Sauerstoff*. O_2 folgt den Gasgesetzen, wenn er in Ggw. von ZnO bis 480° erhitzt wird. Die Ursache des Farbumschlages von ZnO in Gelb ist nicht die B. von Zinkperoxyd. Vakuum hat keinen Einfluß auf den Farbwechsel. (Journ. Franklin Inst. 197. 702—703.)

JUNG.

Suzanne Veil, *Die Veränderung des Nickelhydroxymoleküls im Wasser*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 329; C. 1924. I. 1345.) Es wird die magnet. Suszeptibilität von Ni-Hydroxyd bezw. -Oxyd bei 120, 150, 180 u. 210° geprüft, dabei wird festgestellt, daß der Magnetisierungskoeffizient des Ni-Hydroxyds innerhalb eines Temperaturbereiches ständig abnimmt, der der entsprechenden Oxyde erst zunimmt, um hernach abzufallen. Hier liegt das erste Beispiel vor dafür, daß die Änderung des Oxyds nicht immer im selben Sinne erfolgt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 842—44.)

REINICKE.

W. Glud und Mühlendyck, *Über Nickelsulfid*. (Ber. Ges. f. Kohlentech. [Dortmund-Eving] 1923. 172—75. — C. 1923. I. 1413.)

FRANCKENSTEIN.

L. Gutersonn, *Die technische Gewinnung von Bleisuboxyd*. Am einfachsten gewinnt man Pb_2O durch Erhitzen des Oxalats unter Luftabschluß auf 250—300°. Die meisten Bleiverbb. lassen sich durch Erhitzen mit Kohlenhydraten, organ. Säuren u. deren Ester auf 300° unter Luftabschluß in Pb_2O überführen. Vf. stellt eine Angabe in GMELIN-KRAUT richtig: Aus Pb_2O erhält man mit W. unter Erwärmen sofort: $Pb + Pb(OH)_2$ u. in feuchter Luft langsam oberflächlich: $Pb + Pb(OH)_2 + H_2O + O = 2Pb(OH)_2$. (Chem.-Ztg. 48. 381. Berlin) JUNG.

J. Palacios, *Das Volumen von Quecksilber-Menisken*. (Physikal. Ztschr. 24. 151—55. 1923. — C. 1920. III. 331.)

JOSEPHY.

André Graire, *Über die Reaktion von Alkalibisulfiten mit Quecksilberchlorid*. Versetzt man ein bestimmtes Vol. einer Alkalibisulfidlsg. mit kleinen Mengen $HgCl_2$, so besteht zwischen dem angewandten $HgCl_2$ und der freigewordenen HCl eine gewisse Proportionalität. Bei überschüssigem $HgCl_2$ bleibt die HCl -Menge konstant, das Bisulfit wird vollkommen verändert. Der Umschlagspunkt von Methylorange beim Titrieren der HCl ist nur dann deutlich, wenn entweder $HgCl_2$ oder Bisulfit im Überschuß vorhanden ist. Einw. von 2 Mol. $NaHSO_3$ auf 1 Mol $HgCl_2$ findet statt nach der Gleichung: $HgCl_2 + 2SO_3NaH = 2HCl + (SO_3)_2HgNa_2$; in der Wärme wird letzte Verb. zersetzt nach: $(SO_3)_2HgNa_2 = Na_2SO_4 + Hg + SO_2$. Die erstgenannte Gleichung kann zur Titration von Sulfit- u. Bisulfidlsgg. benutzt werden, in dem man zunächst jodometr. den Gesamt- SO_3 -Gehalt bestimmt, und darauf den Gehalt an Bisulfit nach genannter Gleichung (Methylorange oder Alizarin als Indicator). Auch zur Best. von Hg -Salzen kann die Gleichung benutzt werden, indem die gegen Methylorange sorgfältig neutralisierte Hg -Salzlg. mit überschüssiger gegen Methylorange neutraler $NaHSO_3$ -Lsg. versetzt und die freigewordene HCl mit $NaOH$ titriert wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 1819—22.) HABERLAND.

H. Pélabon, *Einwirkung von Kalilauge auf Quecksilberjodid*. Lsgg. von $KOH < 0,3$ n. wirken bei 15° nicht auf HgJ_2 ein. Bei Konz. von 0,3—1,5-n. KOH reagieren die Verbb. unter B. von HgO und $HgJ_2 \cdot 2KJ$, das Gleichgewicht wird erst nach mehrtägigem Schütteln erreicht. Bei Lsgg. von 1,5—7-n. KOH tritt von einer bestimmten Grenze ab ein weißer voluminöser Nd. auf, der wechselnde Mengen HgO u. HgJ_2 enthält (Tabelle der Zus. solcher Verb. aus 2-n. KOH und wechselnden Mengen HgJ_2 im Original) und reich an HgJ_2 ist. Von 5-n. KOH Lsgg. ab werden nur Oxyjodide gebildet, die mit steigendem KOH besonders reich an HgO sind. Diese Verbb. sind z. T. weiß, werden aber mit steigender Konz. gelblich. Bei 7-n. KOH entsteht eine gelbe Verb., die wahrscheinlich die Zus. $HgJ_2 \cdot 2HgO$ hat. Die mit Lsgg. konzentrierter als 7 n. erhaltenen Ndd. sind wieder rein weiß, der Gehalt an HgJ_2 hat zugenommen; ist die Lsg. mit KOH gesätt., so ist in ihr kein HgJ_2 mehr feststellbar, wenn 0,01 Mol HgJ_2 in 1 l gel. sind. Bei stärkerer Konz. des HgJ_2 werden ähnliche Ergebnisse erhalten; die mit KOH gesätt. Lsg. gibt hier die Verb. $2HgJ_2 \cdot HgO$, die weniger konz. Lsgg. geben ein Gemisch der ungefähren Zus. $6HgJ_2 \cdot HgO$. Alle erhaltenen Verbb. schwärzen sich, sofern die Fl. entfernt ist, am Licht. (C. d. r. l'Acad. des sciences 178. 1718—21.) HABERLAND.

F. Bourion und E. Rouyer, *Ebullioskopische Untersuchung der Bildung von Doppelsalzen zwischen Mercuricyanid und Halogeniden der Alkalien und Erdalkalien*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 86; C. 1924 I. 2089.) Vf. untersuchen die Salzpaare $Hg(CN)_2$ mit KCl , $NaCl$, NH_4Cl , KBr , KJ , $MgCl_2$ u. $BaCl_2$. Es zeigt sich, daß $Hg(CN)_2$ mit KCl , NH_4Cl , $NaCl$, KBr , KJ u. $MgCl_2$ ihre maximale Siedepunkterhöhung bei verschiedenen Gesamtkonz. dann aufweisen, wenn sie in ungefähr gleichem Verhältnis zueinander in der Lsg. vorhanden sind, was äquimolekulare Verbb. entspricht, die außer der mit $MgCl_2$ isoliert worden sind. Die Maxima liegen in der Reihenfolge $KJ > KBr > NH_4Cl > KCl > NaCl$, was mit der Neigung der Halogene zur Komplexbildung in Einklang steht. Für KJ liegt das Maximum bei ca. 55% KJ , was wahrscheinlich auf die Ggw. eines zum geringen Teil an KJ reicheren Komplexes zurückgeführt werden muß. Das Maximum bei dem $BaCl_2$ -Komplex liegt bei 36,6% $BaCl_2$, das dem entsprechende Salz $2[Hg(CN)_2 \cdot BaCl_2]$ wurde isoliert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 1171—74.) JOS.

G. Tammann und H. Bohner, *Das Verhalten von flüssigem Cu_2S , FeS , Cu und Fe* . Auf Grund eigener u. älterer (vgl. BAYKOFF u. TROUTNEFF, Rev. de Métallurgie 6. I. 536 [1909]) Unterss. ist das Zustandsdiagramm des aus Cu_2S , FeS , Cu u. Fe zusammengesetzten Gemisches entworfen. Bei drei von neu untersuchten

Gemischen werden bei Erstarrung drei Schichten beobachtet: eine sulfid. u. zwei metall. (Fe bezw. Cu-reiche); die metall. Schichten liegen freilich nicht horizontal übereinander, vielmehr sind Fe-Tropfen in der Cu-Schicht eingeschlossen. Die Grenzen des Dreiphasengleichgewichtes sind näher nicht bestimmt. Die Schmelze aus je 1 Mol FeS u. Cu₂ (oder Cu₂S u. Fe) zerfällt bei Erstarrung in eine Sulfidschicht, die ca. 28% (molare) Cu₂, 26% Fe u. 46% S enthält u. eine metall. Schicht von der Zus. 0,431 Cu₂ + 0,497 Fe + 0,070 S. Bei den Verss. ist auf die rasche Erkaltung zu achten, weil das in der metall. Schicht gel. Sulfid sich in Tröpfchen ausscheidet, die in die obere Sulfidschicht steigen. Das in den beiden Schichten beinahe gleiche Verhältnis Cu₂/Fe stimmt mit der geringen Wärmetönung der Rk. Cu₂S + Fe → FeS + Cu₂ überein. Al₂S₃, dessen Bildungswärme sehr groß ist, entsteht fast quantitativ, wenn man Al in eine FeS- bzw. Cu₂S-Schmelze einträgt. Auch Mn scheidet aus Cu₂S ca. 82% Cu aus unter B. von MnS; bei Einw. des Mn auf FeS-Schmelze war die Trennung der Schichten nur unvollkommen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 135. 161–68. Göttingen.) BIKERMAN.

W. Guertler, *Betrachtungen zur theoretischen Metallhüttenkunde*. III. Gleichgewichte zwischen Metallpaaren und Schwefel. E. Lüder, *Das ternäre System Silber-Kupfer-Schwefel*. (Vgl. Metall u. Erz 21. 65; C. 1924. I. 1759.) Untersucht ist vom System Ag-Cu-S der Bereich: Ag-Cu-Ag₂S-Cu₂S. Im fl. Zustande trennt eine breite Mischungslücke die Metallschmelze von der Sulfidschmelze. In der Sulfidschicht ist das Verhältnis Cu:Ag stets größer als in der Mischung der Metalle. Im festen Zustande bilden Cu₂S u. Ag₂S eine lückenlose Mischkristallreihe. Die Gleichgewichtsggeraden konnten nicht genau bestimmt werden; jedoch besteht Gleichgewicht zwischen einer hauptsächlich Ag enthaltenden Metallschicht u. einer Sulfidschicht, die wesentlich Cu₂S enthält. (Metall u. Erz 21. 133–37. Berlin, Techn. Hochsch. Metallinst.) SACHS.

W. Guertler, *Betrachtungen zur theoretischen Metallhüttenkunde*. III. Gleichgewichte zwischen Metallpaaren und Schwefel. E. Lüder, *Das ternäre System Silber-Blei-Schwefel*. (Vgl. vorst. Ref.) Untersucht ist vom System Ag-Pb-S der Bereich: Ag-Pb-Ag₂S-PbS. Im fl. Zustande trennt eine Mischungslücke die Metallschmelze von der Sulfidschmelze. Im Gleichgewicht stehen eine Ag-reiche Metallschmelze u. eine PbS-reiche Sulfidschmelze. Im festen Zustand sind Ag, Pb u. PbS oder Ag, Ag₂S, PbS nebeneinander beständig. (Metall u. Erz 21. 173–76. Berlin, Techn. Hochsch.) SACHS.

E. Moles und R. Portillo, *Beitrag zur Untersuchung der Hydrate des Wismut-oxalats*. (Vgl. Anales soc. espanola Fis. Quim. 21. 401; C. 1924. I. 881.) Das aus dem weißen Heptahydrat bei 129–150° gewonnene Monohydrat zeigt je nach der Herst. (bei gleicher Zus.) verschiedene Töne: von rosa bis ziegelrot. Je tiefer das Rot, desto größer die Gesamtgeschwindigkeit der Rehydratation bei Zimmertemp., während zu Beginn das rosa Salz etwas schneller W. aufnimmt. Dabei spielt der Verteilungsgrad keine wesentliche Rolle; eine beim roten Monohydrat leicht auftretende zu starke Wasseraufnahme geht an der Luft wieder zurück. Die Endprodd. der Hydratation sind beim rosa u. beim roten Salz trotz gleicher, weißer Farbe verschieden. Das aus dem roten Monohydrat hergestellte weiße Heptahydrat verliert im Vakuum über konz. H₂SO₄ 3 von den 6 aufgenommenen W.-Molekeln. (Tetrahydrat), während das ursprüngliche Heptahydrat unter den gleichen Bedingungen kein W. verliert. Das ros Monohydrat nimmt in feuchter Zimmerluft nur 5 Molekeln W. auf (Hexahydrat) u. hält im Vakuum über konz. H₂SO₄ nur 3 Molekeln W. fest (Trihydrat). — Stets bleibt also ein W. im Kern, wenn man bei Zimmertemp. arbeitet, während von den 6 vom roten Monohydrat aufgenommenen W.-Molekeln je 3 eine Zone bilden: [(Bi₂(C₂O₄)₃)]₂·H₂O·3H₂O + 3H₂O (weiß), während das ursprüngliche Heptahydrat [Bi₂(C₂O₄)₃].H₂O + 6H₂O (weiß) zu schreiben ist,

dasu kommt das weiße Hydrat $[Bi_2(C_2O_4)_3]H_2O + 3H_2O$; ferner als Abkömmling des rosa Monohydrats: $[Bi_2(C_2O_4)_3]H_2O + 5H_2O$ u. $[Bi_2(C_2O_4)_3]H_2O + 2H_2O$ (beide weiß). Einige der Salze bilden in einer Atmosphäre von trockenem Ammoniak wohldefinierte *Ammoniakate*. (Anales soc. espanola Fis. Quim. 22. 187—97. Madrid, Lab. de Invest. fis.) W. A. ROTH.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

Milch, *Alfred Osann* †. Nekrolog auf den am 6. Aug. 1923 in Freiburg (Breisgau) verstorbenen Mineralogen u. Petrographen. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1924. 119—22.) ENSZLIN.

Franz *Kossmat, Walter Penk* †. Nachruf auf den am 29. Sept. 1923 verstorbenen Geographen u. Geologen. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1924. 123 bis 127.) ENSZLIN.

B. *Gossner, Zur chemischen Konstitution von Silicaten*. 5. Mitteilung. *Chloritgruppe*. (4. vgl. Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1922. 625; C. 1923. III. 1509.) Diese Abhandlung beschäftigt sich mit den Chloriten. Vf. nimmt doppelsalzartige Komplexbildung an u. findet als allgemeine Formel nach Durchrechnen von neueren Analysen $[SiO_2 \cdot 2SiO_3 \cdot Mg] \frac{3AlO_3H}{3MgO_2H_2}$. Diese gilt für *Clinochlor* u. steht mit der trigonalen Symmetrie in bestem Einklang. Es können sich darin SiO_2 u. AlO_3H ebenso MgO_2H_2 u. AlO_3H bis zu einem gewissen Grade vertreten. Das zweite Endglied der Mischkristallreihe tritt bei der vollständigen Vertretung von 1 Mol AlO_3H durch 1 Mol MgO_2H_2 auf; eine Verb., die dem *Pennin* sehr nahesteht. Andererseits erhält man beim Ersatz eines Mols AlO_3H durch ein Mol SiO_2 ein weiteres Endglied einer Reihe, den *Talkchlorit* u. den *Tabergit*. Diese Auffassung unterscheidet sich von der alten, die die Chlorite als Glieder einer Mischkristallreihe Amesit-Serpentin ansah, insofern als der Hauptkomplex *Clinochlor* ist, von dem die andern Glieder abzweigen u. zwar die Reihe *Clinochlor-Pennin*, von der das Endglied nie ganz erreicht wird, mit einer großen Lücke. Die andere Reihe ist *Clinochlor-Tabergit* u. möglicherweise noch *Clinochlor-Amesit*. Vf. weist noch auf die chem. u. physikal. Verwandtschaft der Hydroxyde des Si, Al u. Mg hin. In Vertretung von Mg kann auch Fe^{++} eintreten, wodurch sich neue Möglichkeiten ergeben. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1924. 97—106. 129 bis 140.) ENSZLIN.

B. *Gossner, Zur chemischen Konstitution von Silicaten*. 6. Mitteilung. *Gruppe der Sprödglimmer*. (5. vgl. vorst. Ref.) Durch entsprechende Modifikation der Chloritformel erhält Vf. für den mit *Brandisit* u. *Xantophyllit* ident. *Clintonit* die Formel $[2SiO_2 \cdot Mg \cdot Al_2O_3 \cdot 3MgO] \cdot 6AlO_3H$. Auch diese Formel läßt sich durch mehrere Analysen erhärten, wobei das im vorhergehenden Ref. über die gegenseitige Vertretbarkeit Gesagte gilt. Ganz abweichend davon verhält sich *Chloritoid*, dem die Formel $SiO_2 \cdot Fe \cdot 2AlO_3H$ zukommt. — Als Ergänzung zur Chloritgruppe wird der der Gruppe der Leptochlorite zugehörige *Cronstedtit* behandelt, dem die dem *Clinochlor* entsprechende Formel $[SiO_2 \cdot 2SiO_2 \cdot Fe] \cdot 3FeO_2H \cdot 3FeO_2H_2$ zukommt. Der *Daphnit* stellt einen reinen Ferrochlorit von der Zus. $[SiO_2 \cdot 2SiO_2 \cdot Fe] \cdot 3AlO_3H \cdot 3FeO_2H_2$ vor. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1924. 257—67. Tübingen.) ENSZLIN.

G. *Tammann und C. F. Grevenmeyer, Silicatstudien*. II. *Über ein Gemenge von Nontronit und Quarz von St. Andreasberg*. (I. vgl. TAMMANN u. PAPE, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 127. 43; C. 1924. I. 288.) Das Gemenge — gelbe bröckelige Klumpen — bestand aus 76,28% Quarz u. Nontronit, dessen Zus. (35,47% Fe_2O_3 , 40,12% SiO_2 , 24,41% H_2O) mit der Formel $Fe_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 5H_2O$ übereinstimmt. Es verliert 78% seines W. bei 100°, eine weitere W.-Abgabe setzt sich nur oberhalb

200° ein u. erfolgt kontinuierlich bis 600°. Das auf 900° erhitze Gemenge wird rotbraun; u. Mk. erscheinen Nontronitkörnchen teilweise farblos, aber mit rotbraunen Flecken bedeckt. Der unerwärmte Nontronit löst sich fast vollständig in kochender 10%ig. H_2SO_4 , der auf 800° erhitze gibt der Säure ca. 0,3 seines Fe_2O_3 ab, die Erhitzung auf 1000° verringert die l. Fe_2O_3 -Menge noch um ca. 40%. Die Änderungen sind also denen des freien Fe_2O_3 analog: der Nontronit zerfällt also beim Erhitzen in Fe_2O_3 u. SiO_2 . — Die Löslichkeit des *Glimmers* in Säuren u. Alkalien ist nach Erhitzung auf 1000° ca. 15 mal größer als vor der Erhitzung. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 135. 197—200. Göttingen.)

BIKERMAN.

F. Rinne, *Über den Baryttypus*. Vf. vergleicht die einander sehr nahestehenden *Sulfate* u. *Selenate* des *Ba*, *Sr* u. *Pb* mit den rhombisch-pseudoregulären *Perchloraten* u. *Permanganaten* des *Ka*, *Rb*, *Cs* u. NH_4 u. findet sowohl bei den Kristallwinkeln, wie bei den Axenverhältnissen beider Gruppen weitgehende Verwandtschaft. Berechnet man die Mittelzahl der Winkel 110:110; 011:011; 102:102 u. nimmt ihren Mittelwert, so erhält man für alle Stoffe sowohl wie für die einzelnen Gruppen 76°53'. Da Zustände isomorpher Mischbarkeit der beiden Gruppen unbekannt sind, zählt Vf. sie unter die Isotypie u. nennt ihre Gemeinschaft *Baryttypus*. GRAHMANN fand, daß Coelestin u. Schwerspat durch Erhitzen isotrop werden, nun wurde von VORLÄNDER u. KAASCHT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1157, C. 1923. III. 194) dieselbe Eigenschaft bei den Perchloraten der oben genannten Stoffe gefunden. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1924. 161—66. Leipzig.)

ENSZLIN.

W. Agafonoff und W. Vernadsky, *Das Produkt der Kaolinentwässerung*. Vf. entscheidet durch vergleichende Verss. mit Kaolin u. Gemischen von Quarz u. Tonerde, beide bei 450°—550° entwässert, durch opt. Unters., Best. der D., Lichtbrechung u. Absorption einer Lsg. von Methylenblau die Frage, ob es sich beim entwässerten Kaolin um eine Mischung oder eine Verb. handelt, im letzteren Sinne. $Al_2Si_2O_7$, das Entwässerungsprod. ist außerdem in Säuren l. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 1082—84. 1924.)

ENSZLIN.

Y. Shibata, *Die chemische Erforschung japanischer Mineralien mit einem Gehalt an seltenen Elementen*. I. Y. Shibata u. K. Kimura, *Analysen von Fergusonit, Naëgit und Monazit von Naëgi, Provinz Mino*. II. Y. Shibata u. I. Uemura, *Analyse eines Berylls von Naëgi, Provinz Mino*. III. Y. Shibata u. K. Kimura, *Analysen von Columbit, Monazit, Samarskit u. Ishikawait (ein neues Mineral) von Ishikawa, Provinz Iwaki*. Für jedes der genannten Mineralien ist außer der physikal. Konstanten eine Analyse angegeben. *Ishikawait* ein braunes, wachsglänzendes opakes Pegmatitmineral mit muscheligem Bruch. Stark radioaktiv. Härte 5—6. D. 6,4, Rhombisch. a:b:c = 0,9451:1:1,1472. Zus. 10 MO·B₂O₅·6(Nb, Ta)₂O₅, worin MFe, Cs, Mg, Mn, UO u. R die Metalle der seltenen Erden bedeuten. Nb:Ta = 36,80:15,00, (I. Japan. Journ. of Chemistry 2. 1—6. 1923. II. ebenda 7—12. III. ebenda 13—20; N. Jahrb. f. Mineral. 1924. I. 165—66. Ref. R. BRAUNS.)

ENSZLIN.

A. K. Beldirew, *Die chemischen Formeln des Nagyagits*. Vf. bespricht an Hand von Analysen die Formeln früherer Autoren u. findet als empir. Formel (Pb, Au)(S, Te, Sb)₁₋₂, worin Au:Pb = 1/9 bis 1/8 u. Sb:(S + Te) = 0 bis 1/8 ist. Er teilt die Nagyagit in verschiedene Typen ein, indem er den ersten Typ als Doppelsalz 4Pb(S, Te, Sb)·AuTe auffaßt, der feste Lsgg. mit Au, AuTe (AuTe, ?) u. Te bilden kann. Der 2. Typ ist ebenfalls ein Doppelsalz u. zwar ein Bleisulfo-(bzw. telluro-)plumbat mit einem Goldtellurid. 4[S = Pb = (S, Te, Sb)₂ = Pb]·AuTe. Dieses ist außerdem imstande, feste Lsgg. mit AuTe u. besonders mit Te zu bilden. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1924. 193—201. Petrograd.)

ENSZLIN.

Austin F. Rogers, *Über die Kristallographie des Searlesits*. Searlesit aus Coaldale, Esmeralda County, Nevada in kleinen, wohlausgebildeten Kristallen. Monoklin $a:b:c = 1,148:1:1,034$; $\beta = 76^\circ 32\frac{1}{2}'$. Opt. negativ. $n_\alpha = 1,513$, $n_\beta = 1,533$, $n_\gamma = 1,535$. D. 2,45. Zus. $\text{NaB}(\text{SiO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [5] 7. 498–502. Stanford, Univ.)

ENSZLIN.

Georg Berg, *Das natürliche Zusammenkommen der Elemente in seinen Beziehungen zum periodischen System*. Vf. gelangt zu folgender paragenet. Klassifikation der Elemente: Atmosphärische: N, He, Ne, Ar, Kr, He u. O (verschwindend gegen das in Gesteinen u. W. gebundene). — Magmasilicatische: Die oberen Teile u. linken Reihen der Gruppen 1–4. Na, K, Mg, Al, Si, dem K beigemischt Rb u. Cs (erst im Ozean merklich konz.) u. dem Ca beigemischt Sr u. Ba, letzteres auch hydrothermal. Auch Fe tritt in Silicate ein u. enthält dann Mn. Als größere Abscheidungen in basischen Eruptivgesteinen finden sich Fe als Oxyd mit Ti + V u. Cr, als Sulfid oder Silicat mit Ni stets als Sulfid mit Cu. Als kleinere Abscheidungen in Eruptivgesteinen die Platinmetalle. Fein eingesprengt als älteste Gemengteile in Eruptivgesteinen die Schwer- u. Edelerden. — In gasreichen Magmentteilen u. gasigen Exhalationen findet man die Elemente der obersten Zeile u. der rechten Reihe von Gruppe 8 Li, Be, B, C, P, F, Cl, Br? J?. Letztere sind erst in den sekundären Cl-Anhäufungen des Ozeans nachweisbar; ferner Sn, Mo, W. — Als Absätze wss. aus dem Magma aufsteigender Lsgg. finden sich die rechten Reihen der Gruppen 1–6. Von diesen sind an die Nähe der Eruptionmassen gebunden u. mit der vorigen Gruppe verwandt: Cu, Au, Ge, Bi, U, Te. Cu, Ge u. Be sind meist an S gebunden. Mehr abseits von Eruptivgesteinen Ag, Zn (mit Cd, In u. Ga), Hg, Pb, As, Sb u. Co; alle fast ausschließlich an S gebunden. Se hat hier als Vertreter von S seine Heimat. Fe, soweit es vorkommt, ebenfalls sulfidisch. (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 352–55. Berlin)

JUNG.

L. J. Spencer, *Allopalladium aus Britisch Guiana*. (Vgl. Mineral. Magazine 20. 186–92; C. 1924. I. 2577.) Die neuere Unters. ergab, daß es sich nicht um Pt handeln kann, sondern um die hexagonale Modifikation des Pd, das *Allopalladium*, das beim Hämmern zerfällt, sehr spröde u. in HNO_3 ll. ist. Mit KJ schwarzen Nd., l. im Überschuß mit weinroter Farbe. Mit KCN gelblichweißer Nd. Zinnoberrote Oktaeder von $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_6$. (Mineral. Magazine 20. 217–19.)

Jas. Lewis Howe, *Die kürzliche Entdeckung von Platin in Südafrika*. Genauere Angabe über die Pt-Lagerstätten im Waterbergdistrikt nach dem Industries Bulletin Nr. 101 von P. A. WAGNER u. T. G. TREVOR. (Science 59. 510–11. Washington and Lee Univ.)

BEHRLE.

Fritz Behrend, *Über Kupfererze und Kupfer-Weltmarkt*. Übersicht über das V. des Cu u. die wichtigsten Kupfererzlagerstätten u. kupfererzeugenden Länder. (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 360–62. Berlin.)

JUNG.

Graham John Mitchell, *Primärer Kupferglanz aus Cananea, Mexiko*. Im Kontakt eines Quarzmonzonits u. eines Granits fand sich neben anderen sulfid. Erzen schön kristallisierter Kupferglanz als primäres Erz in Paragenesis mit Quarz u. Pyrit. (Engin. Mining Journ.-Press 117. 880–82. Cananea, Sonora, Mexiko.)

ENSZLIN.

H. Poelmann, *Über das Auftreten von Blei- und Zinkersen bei Blankenrode in Westfalen*. Vermutlich handelt es sich um eine sekundäre metasomat. Oxydationslagerstätte. Das Zn ist nur in Form von Galmee vorhanden. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1924 106–8. Münster [Westf.])

ENSZLIN.

M. G. Edwards, *Ludwigite aus Peru*. Ludwigite kommen in Paragenesis mit Pyrit, Magnetit, Serpentin u. auch Chalkopyrit als kontaktmetamorphe Mineralien vor. Quarz fehlt. Schwarze Aggregate mit dunkelgrünem Strich. Starker Pleochroismus u. parallele Auslöschung. Es handelt sich um eine isomorphe Mischung

von Magnesia- u. Ferroludwigit etwa im Verhältnis 9:4. Fe_2O_3 u. B_2O_3 haben konstantes Verhältnis. L. in HCl , HNO_3 u. H_2SO_4 . (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [5] 7. 486—88. Berkeley [Cal.], Univ.) ENSZLIN.

A. Brammall und H. F. Harwood, *Das Vorkommen eines goldführenden Pegmatits in Dartmoor*. Vf. beschreibt den goldführenden Oligoklas-Quarz-Orthoklaspegmatit von Bittleford, eine nachträgliche Intrusion. Gold u. Silber treten als Einschlüsse in Quarz u. Feldspat als sekundäre Mineralien auf. Silber ist fast immer im Überschuß gegen Gold. (Mineral. Magazine 20. 201—11. London.) ENSZLIN.

Alois Kanka, *Die feuerfesten Tone im polnischen Bezirke Mährisch-Trübau*. Nach einer Besprechung der Kohlen-VV. in jener Gegend werden die geolog., chem. u. Betriebsverhältnisse der Ton-VV. behandelt. (Montan. Rundsch. 16. 81 bis 87. Krönau.) FRANCKENSTEIN.

W. Petrascheck, *Kohlengologie der österreichischen Teilstaaten*. IV. *Das Schatzlar Schwadowitz Kohlenrevier*. (Montan. Rundsch. 16. 77—80. — C. 1924. I. 1168.) FRANCKENSTEIN.

Camillo Manuelli, *Bituminöse Kalke: Eine neue Quelle für Mineral- und Schmieröle*. (Vgl. Atti del 1. Congr. Nat. di Chim. pura ed appl. 1923. 182; C. 1924. I. 1128.) Kritische Bemerkungen zu den Ausführungen MENEGHINIS (Giorn. di Chim. ind. ed appl. 5. 545; C. 1924. I. 1908). (Giorn. di Chim. ind. ed appl. 6. 67—69.) GRIMME.

M. Dolch und L. Waagen, *Zur Kenntnis der Kohlen von Jugoslawien*. Beschreibung der VV. u. chem. Zus. der Kohlen. (Montan. Rundsch. 16. 261 bis 265.) FRANCKENSTEIN.

G. P. Merrill, *Bemerkungen über den Meteoriten von Estherville, Iowa, unter besonderer Berücksichtigung der Einschlüsse von „Peckhamit“ und seiner wahrscheinlich metamorphen Natur*. Vf. bespricht frühere Veröffentlichungen u. findet, daß es sich tatsächlich um gelbbraune opaleszierende Peckhamiteinschlüsse handelt. Als Zus. des Peckhamits gibt er an: 53,04 SiO_2 , 2,80 Al_2O_3 , 14,88 FeO , 0,66 Fe_2O_3 , 0,12 TiO_2 , 28,58 MgO . Durch Erhitzung, Druck u. reduzierende Gase scheint Umkrystallisation eingetreten zu sein. (Proc. M. S. Nat. Mus. 58. 363—70. 1920; N. Jahrb. f. Mineral. 1924. I. 186—87. Ref. W. ERTSEL.) ENSZLIN.

Henry S. Washington, *Die Laven von Barren Island und Narcondam*. Neben einer petrograph. Beschreibung der Laven gibt Vf. einige Analysen von Augitandesiten, Basalten u. Hornblendezaiten. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [5] 7. 441 bis 456.) ENSZLIN.

D. Organische Chemie.

G. Chavanne, *Die Äthylenstereoisomerie*. Ausführliche zusammenfassende Darst. über die Methoden der Konfigurationsbest. bei Äthylenderivv. und über den augenblicklichen Stand unserer Kenntnisse über Stereomutation. (Rev. gén. des Sciences pures et appl. 35. 299—310. 333—42.) HABERLAND.

M. Bourguel, *Über die Umwandlung substituierter Acetylenkohlenwasserstoffe in echte Kohlenwasserstoffe durch Natriumamid*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 688; C. 1924. I. 762.) Vf. faßt die Ergebnisse seiner diesbezüglichen Verss. zusammen. — β -Octin wird durch NaNH_2 in echtes Octin Kp. 126—127° in nahezu quantitativer Menge übergeführt; β -Phenylpropin in echtes Phenylpropin, $\text{C}_8\text{H}_8 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \equiv \text{CH}$, Kp. 111 63°; γ -Heptin nach 4 Stdn. bei 170° zur Hälfte in α -Heptin, Kp. 100°; γ -Octin innerhalb derselben Zeit in Octin Kp. 126°. — Aus $\text{C}_4\text{H}_5\text{CCl}$: $\text{CH} \cdot \text{CH}_2$ u. $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CCl}$, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ bei 130° entsteht Pentin; $\text{C}_8\text{H}_7 \cdot \text{CCl}$: $\text{CH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ u. $\text{C}_2\text{H}_7\text{CCl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_7$ geben bei analoger Behandlung α - u. γ -Heptin, das letztere gibt mit NaNH_2 erneut behandelt α -Heptin. — Das aus $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{CHOHCH}_2$

durch Dehydratisieren mittels $ZnCl_2$ und nachfolgendes Bromieren erhaltene Dibromidgemisch von α , β , γ -Octylen gibt mit $NaNH_2$ behandelt unverändertes γ -Octin und nach Zers. durch W. α -Octin. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 1984—86.) HABERLAND.

B. Waeser, *Die Gewinnung von Äther durch Katalyse*. Vf. erörtert die Darst. von Ä. durch Katalyse an Hand der Literatur. (Metallbörse 14. 1023. Berlin.) JUNG.

A. Binz, *Die Entwicklung der Chemie der Sulfoxyverbindungen*. Literaturübersicht. (Giorn. di Chim. ind. ed appl. 6. 70—72. Berlin.) GRIMME.

W. J. Pope und F. G. Mann, *Über 1,2,3-Triaminopropan*. Darstellung und Bildung komplexer Metallderivate. Diese Base bzw. ihr Chlorhydrat wird besser als nach CURTIUS u. HESSE (Journ. f. prakt. Ch. 62. 232 [1900]) auf folgendem Wege dargestellt: Citronensäure \rightarrow Acetondicarbonsäure \rightarrow Diisonitrosoacetone \rightarrow Diaminoacetone \rightarrow Diacetyldiaminoacetoxim \rightarrow 1,2,3-Triaminopropan. Ausbeuten durchweg befriedigend. — Von komplexen Metallderiv. wurden erhalten: Cobaltbitriaminopropanchlorid, $[Co(CH_2NH_2 \cdot CHNH_2 \cdot CH_2NH_2)_3]Cl_3$; Rhodiumbitriaminopropanchlorid, $[Rh(CH_2NH_2 \cdot CHNH_2 \cdot CH_2NH_2)_3]Cl_3$ u. einige Deriv. derselben. Die stereochem. Verhältnisse dieser Komplexsalze werden untersucht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 2085—86.) LINDENBAUM.

Hans Tropsch und Otto Roelen, *Über die Verbrennung von Methan zu Formaldehyd*. Vf. haben CH_4 -Luft-Gemische ohne Katalysatoren durch Quarzröhren von verschiedenem Durchmesser, die in einem elektr. Ofen erhitzt wurden, geleitet u. den gebildeten Formaldehyd titrimetr. bestimmt. Wurden Gassus., Ofentemp. u. Rohrweite konstant gehalten u. nur die je Zeiteinheit durch das Rohr gegangene Gasmenge variiert, so nahm mit steigender Strömungsgeschwindigkeit die Ausbeute an CH_2O rasch zu, um dann langsam wieder abzufallen. Graph. dargestellt ergaben sich ganz regelmäßig verlaufende Kurven. Auch die bei verschiedenen Ofentemp. erhaltenen Höchstausbeuten lagen auf einer charakterist. steil aufsteigenden, dann immer flacher werdenden Kurve. Der Rohrquerschnitt hat nur geringen Einfluß auf die erzielbaren Ausbeuten an CH_2O . In einem Rohr mit 4 mm Durchmesser wurden die besten Resultate erhalten. Die höchste Formaldehydkonz. im Rk.-Gas (0,192 Vol. % bei einer Ofentemp. von 1100° u. einer Gasgeschwindigkeit von 20 m/sek) wurde mit einem 16% CH_4 u. 16% O_2 enthaltenden Gasgemisch erzielt. Die Formaldehydausbeute betrug dabei 1,20% auf angewandtes CH_4 bezogen. Bei höherem CH_4 -Gehalt nahmen die Ausbeuten wieder ab, während sie bei geringerem CH_4 -Gehalt besser wurden. Um die Höchstausbeuten an Formaldehyd zu erzielen, muß die Gasgeschwindigkeit bei gleicher Ofentemp. um so größer gewählt werden, je kleiner der Rohrquerschnitt ist. Die beste Formaldehydausbeute (5,96%) auf angewandtes CH_4 bezogen wurde mit einem 1,2% CH_4 enthaltenden CH_4 -Luft-Gemisch bei einer Ofentemp. von 1000° erzielt. Auf verbrauchtes CH_4 bezogen wurden mit dem 16% CH_4 enthaltenden Gemisch bei 700° die besten Ausbeuten (70,5%) erzielt. Unter günstigen Bedingungen entsteht also bei der CH_4 -Oxydation CH_2O als Hauptprod. (Brennstoffchemie 5. 37—42. Mülheim-Ruhr, Kaiser WILHELM-Inst. f. Kohlenforsch.) TROPSCH.

R. Fricke und L. Havestadt, *Über eine Verdreifachung der Acetaldehydausbeute bei der gewöhnlichen Darstellung aus Äthylalkohol*. Vf. bestätigen die Angaben von ADAMS und WILLIAMS (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 2420; C. 1922. III. 907) und von WERTHEIM (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2658; C. 1923. I. 405), nach dessen Verf. sie 10% kleinere Ausbeute erhielten. Der Zusatz von HNO_3 ist überflüssig. Zur besten Herst. verwenden Vf. den App. von HENLE („Organ. Präparate,“ Leipzig 1909. 70) mit folgenden Änderungen. An Stelle der zwei Saugflaschen mit Ä. verwende man zwei schlanke Waschflaschen als Vorlagen, die mit Eis-Kochsalz gekühlt werden. Den mindestens 70 cm langen, aufsteigenden

Liebigkühler kühlt man mit W. von 5–10°. Der absteigende Kühler kann durch ein einfaches Rohr ersetzt werden. CO₂ wird durch ein drittes Rohr eingeleitet. Bei genügendem CO₂ Strom war die Ausbeute 60–62% (Ztschr. f. angew. Ch. 36. 546–47. 1923. Münster i. W.)

JUNG.

R. Locquin und L. Leers, *Über die Dehydratation einiger neuer Pinakone*. In den vereinzelt bisher untersuchten Fällen hat man Pinakone vom Typus I. nur in Pinakoline vom Typus II. überführen können, obwohl theoret. auch solche vom Typus III. entstehen können. Vff. haben die gleiche Erfahrung mit einigen neuen Pinakonen vom Typus I. gemacht. Diese wurden dargestellt aus α -Oxyketonen der Formel R(CH₂)C(OH)·CO·CH₃ mittels CH₃MgJ, der Einw. konz. H₂SO₄ unterworfen (vgl. MEERWEIN, LIEBIGS Ann. 419. 121; C. 1920. I. 153), mit Dampf u. dann für sich dest., schließlich über die Semicarbazone rein gewonnen. Ausbeuten nicht über 70% (neben ungesätt. KW-stoffen). Oxydation von II. führte zu den Säuren R(CH₂)₄C·CO₂H. Anzeichen für die gleichzeitige B. von III. konnten nicht wahrgenommen werden. Um jeden Zweifel auszuschließen, wurden III. aus Pivalylechlorid u. RZnJ synthetisiert u. sowohl in ihren Kpp. als auch den FF. ihrer Semicarbazone bzw. Oxime als verschieden von II. erkannt. — Trimethyl-n-propylglykol (I., R = C₃H₇) lieferte: Semicarbazon, F. 119,5°. Daraus 4,4-Dimethylhexanon-5 (II., R = C₃H₇), Kp.₇₄₅ 149°, D.₄ 0,838. Oxim, Kp.₁₅ 100–101°, F. 58°. — Oxydation mit NaOBr ergab (nebst Spuren einer Oxydsäure, C₈H₁₆O₃, F. 68°) Dimethyl-n-propyllessigsäure, C₇H₁₄O₂, Kp.₉ 98–99°. Chlorid, Kp.₁₀ 45°. Amid, F. 95–96°. Methyl ester, Kp. 144–145° (vgl. HALLER u. BAUER, C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 129 [1909]). — 2,2-Dimethylhexanon-3 (III., R = C₃H₇), Kp.₇₄₅ 143,5°. Semicarbazon, F. 153–154°. Oxim, F. 76–77°. — Trimethyl-n-butylglykol (I., R = C₄H₉) lieferte: Semicarbazon, F. 130–131°. Daraus: 5,5-Dimethylheptanon-6 (II., R = C₄H₉),

I. R(CH₂)C(OH)–C(OH)(CH₂)₃; II. R(CH₂)₂C·CO·CH₃; III. (CH₂)₃C·CO·R
Kp.₇₄₅ 169,5°, D.₄¹¹ 0,834. — Oxydation mit NaOBr ergab (nebst Spuren einer Oxydsäure C₉H₁₈O₃, F. 92°) Dimethyl-n-butyllessigsäure, C₈H₁₆O₂, Kp.₁₂ 117–119° (vgl. MEERWEIN, l. c.). Chlorid, Kp.₁₀ 56°. Amid, F. 92°. — 2,2-Dimethylheptanon-3 (III., R = C₄H₉), Kp.₇₄₅ 164°. Semicarbazon, F. 142–143°. — Trimethyl-n-amyglykol (I., R = C₅H₁₁) lieferte: Semicarbazon, F. 106°. Daraus: 6,6-Dimethylctanon-7 (II., R = C₅H₁₁), Kp.₁₀ 75°, D.₄ 0,843. — Oxydation mit HNO₃ (D. 1,36) ergab Dimethyl-n-amylessigsäure, C₉H₁₈O₂, Kp.₁₂ 130°. Chlorid, Kp.₁₀ 74–75°. Amid, F. 101–102°. — 2,2-Dimethylctanon-3 (III., R = C₅H₁₁), Kp.₁₀ 72°, D.₄ 0,834. Semicarbazon, F. 139–140°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 2095–98.) LINDENB.

John B. Ekeley und Carl J. Klemme, *Die Additionsprodukte des Methyläthylketons mit Chloroform, Bromoform und Jodoform*. Durch Zugabe von KOH zu einem Gemisch aus 1 Mol CH₃COC₂H₅ + 2 Mol CHCl₃, CHBr₃ oder CHI₃ entstehen die Trihalogentertiäramylalkohole, die mehr oder weniger gelb gefärbte Fl. von stechendem Geruch sind; auf die Zunge gebracht wirken sie betäubend auf diese. Auffallend war, daß die Mol-Refr. der reinen Verbb. beträchtlich größer als die theoret. berechneten Werte war, und zwar um so mehr, je größer das At.-Gew. war. — Tert.-Trichloramylalkohol, C₈H₁₅OCl₃, Kp.₆₃₀ 110–113° unter Zers.; D.₄²⁴ 1,2128, n_D²⁰ 1,4460. — Tert.-Tribromamylalkohol, C₈H₁₅OBr₃, Kp.₄₀ 130–135° unter Zers., D.₄²⁰ 1,8788, n_D²⁰ 1,5130. — Tert.-Trijodamylalkohol, C₈H₁₅OJ₃, Zers. unter vermindertem Druck schon unterhalb des Kp.; D.₄²⁰ 2,1438, n_D²⁰ 1,5680. (Journ. Americ. Chem. Soc. 48. 1252–54. Boulder [Col.], Univ.) HABERLAND.

A. v. Szent-Györgyi, *Studien über die biologische Oxydation*. I. *Über die Sauerstoffaufnahme des Systems Linolensäure-SH-Gruppe*. Das aus Linolensäure unter katalyt. Einw. der SH-Gruppe entstehende primäre Oxydationsprod. ist kein Peroxyd, wie MEXEROF (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 199. 531; C. 1923. III. 1089) behauptet, sondern ein Äthylenoxyd. — Das durch O₂-Oxydation von auf

Fließpapier aufgesaugter Linolensäure erhaltene Oxydationsprod. hat Mol.-Gew. 293; es ist auf ein Mol Linolensäure 1 Atom O aufgenommen. Das Prod. ist nicht acetylierbar, reagiert nicht mit FeCl_3 oder Phenylhydrazin; es reduziert TOLLENS Reagenz; durch Aufspalten des Ringes wird ein Prod. von Mol.-Gew. 551 erhalten. J wird entsprechend einem Äthylenoxyd addiert. (Biochem. Ztschr. 146. 245 bis 253.) A. R. F. HESSE.

A. v. Szent-Györgi, *Studien über die biologische Oxydation. II. Über den Mechanismus und die Bedeutung der SH-Katalyse.* (I. vgl. vorst. Ref.) Vf. studiert die katalyt. Wrkg. der *Thioglykolsäure* u. kommt dabei zu folgender Anschauung: Die Thioglykolsäure verbindet sich mit dem molekularen O_2 der Luft zu einem sehr aktiven Peroxyd u. ist so befähigt, mit oder ohne Ggw. geeigneter Katalysatoren für die Zellatmung wichtige Substanzen zu CO_2 zu oxydieren u. so die Rk. zwischen molekularem O_2 u. der sonst stabilen zu oxydierenden Substanz zu vermitteln. — Die Verss. wurden so ausgeführt, daß *Essig-, Propion-, Butter-, Milchsäure* mit Äthylperoxyd (I) oder Thioglykolsäure (II) in Ggw. von geringen Mengen Mohrschem Salz oxydiert wurden. Hierbei entwickelte (II) ebenso wie (I) aus den Säuren CO_2 (Glucose wurde nicht angegriffen). (Biochem. Ztschr. 146. 254—58. Groningen, Univ.) A. R. F. HESSE.

E. Moles und C. Diaz Villamil, *Die Pyrolyse des Calciumoxalats.* (Vorläufige Mitteilung.) Nach A. SCOTT (Proceedings Chem. Soc. 20. 156; C. 1904. II. 420) zers. sich CaC_2O_4 glatt zu $\text{CaCO}_3 + \text{CO}$; die Temp. der Zers. wird von neueren Autoren zu 430—440° angegeben. — Ausgangsprod. ist ein italien. Marmor, der in HNO_3 gel. u. von Fe u. Mg befreit wird; das durch Umkrystallisieren gereinigte $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ wird in neutraler, ammoniakal. u. essigsaurer Lsg. durch reines Ammonoxalat gefällt, im Luftstrom bei 80° getrocknet u. auf 250° erhitzt: Verlust stets 1 aq. — Die Pyrolyse hängt davon ab, ob das Präparat absol. trocken ist oder nicht. Ist nicht alles W. entfernt, so entwickelt sich H_2O , CO , CO_2 u. das Prod. enthält Spuren C u. Ameisensäure. Die Zers. beginnt bei 380°. Das trockene Salz gibt bei tiefen Temp. einen weißen Rückstand u. führt anfangs zu einem Gleichgewicht $\text{CaC}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{CaCO}_3 + \text{CO}$; bei höherer Temp. stellt sich ungefähr das Gleichgewicht ein: $7\text{CaC}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 7\text{CaCO}_3 + 5\text{CO} + \text{CO}_2 + \text{C}$; bei 470—480° ist die Zers. beendet. Absorbiert man das CO_2 , so oxydiert sich das CO durch den O_2 der Luft. Ohne Natronkalkrohr erhält man bei 450—500° die theoret. Gasmenge, mit u. ohne O_2 , mit feuchtem u. trockenem Salz; mit Natronkalkrohr erhält man zu wenig Gas, ausgenommen wenn man allen O_2 ausschließt. Weitere Verss. ergeben, daß *Natronkalk* ein Katalysator für die Oxydation des CO ist. — Bei 400° ist die Zers. noch unvollständig; das Gleichgewicht wird in doppelt so langer Zeit erreicht wie bei 422 u. 440°; es bleibt unzersetztes Oxalat zurück, der Rückstand ist weiß, das Gas reines CO. Bei 422 u. 440° ist nach 1½ Stdn. die Reaktionsgeschwindigkeit die gleiche, die Rk. noch nicht vollständig. (Anales soc. espanola Fis. Quim. 22. 174—86. Madrid, Lab. de Invest. fis.) W. A. ROTH.

Arthur W. Dox und Bruce Houston, *Alkylchlormalonamide. Einfluß von Homologie auf den Geschmack.* Die zum größten Teil neu dargestellten Alkylchlormalonamide wurden bezüglich ihres Geschmackes verglichen mit 6%ig. Rohrzuckerlsg. *Monochlor-* u. *Methylchlormalonamid* waren fast dreimal so süß als Zuckerlsg.; *Dichlor-, Äthyl-, n-Propyl-, i-Propyl-* u. *n-Butylchlormalonamid* fast neunmal, die *n-Hexylchlorverb.* fast hundertmal so süß, diese erwies sich auch süßer als Dulcin. Im Gegensatz zu diesen Verb. stehen die *Isobutyl-, Isoamyl-, Benzylverb.*, sie schmecken stark bitter; die *n-Butylverb.* ist süß u. bitter zugleich. — *Dibrommalonamid* schmeckt anfangs süß, bald darauf erinnert der Geschmack aber stark an den von H_2O_2 . — Die Verb. wurden (mit Ausnahme von *i-Propylchlormalonamid*) dargestellt durch Chlorieren in Eg.-Lsg. — *Dichlormalonamid*, aus Eg.

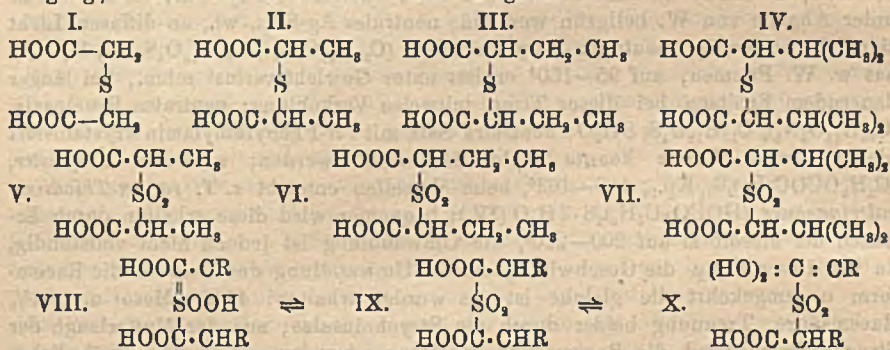
F. 205°. — *Chlormalonamide*: *Methylverb.*, Nadeln, F. 224—225°. — *Äthyl*, Prismen, F. 150°. — *n-Propyl*, Prismen, F. 150°. — *i-Propyl*, aus dem Chlormethylester + NH₃, Nadeln, F. 177°. — *n-Butyl*, Nadeln, F. 136°. — *i-Butyl*, Schuppen, F. 132°. — *i-Amyl*, Schuppen, F. 157°. — *n-Hexyl*, Nadeln, F. 130°. — *Benzyl*, Prismen, F. 183—185°. — *Isopropylchlormalonsäuremethylester*, ölig, Kp.₃₇ 110—112°, Kp.₇₅₇ 221 bis 222°, Geruch durchdringend, aber nicht unangenehm. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 1278—81. Detroit [Mich.], PARKE, DAVIS u. Cy.) HABERLAND.

B. Ahlberg, *Stereoisomerie und sterische Umlagerungen bei α-Thio- und α-Sulfondicarbonensäuren*. Nach der VAN'T HOFF-LE BELSchen Theorie müssen die α-Thio-difettsäuren, die 2 gleichwertige α-C-Atome enthalten, in 4 stereoisomeren Formen (Meso-, Racem-, d- u. l-Form) existieren. Diese Annahme konnte Vf. experimentell bestätigen, indem es ihm gelang, alle 4 Formen der α-Thiodibuttersäure (III.) u. α-Thiodiisovaleriansäure (IV.) darzustellen. Beide Säuren lassen sich durch KMnO₄ oxydieren zu den entsprechenden Formen der α-Sulfonsäuren. Als Zwischenprod. wurde im Falle der rac. α-Thiodiisovaleriansäure die rac. α-Sulfoxydiisovaleriansäure erhalten. Es wurde beobachtet, daß die Oxydation der Thioverb. zu den Sulfosäuren bei genannten Verb. längere Zeit erfordert, als bei den niedrigeren Homologen. Zurückzuführen ist diese Erscheinung auf ster. Hinderung. In den durch Oxydation der Verb. I.—IV. zu erhaltenden Sulfonsäuren sind in III. 2, in IV. 4 C-Atome, die zu den eingetretenen O₂ in der ungünstigen 1,5-Stellung sich befinden. — Vergleicht man die bisher bekannten Sulfondicarbonensäuren (V.—VII.) mit α-C-Atomen, so ergibt sich eine verschiedene Beständigkeit der stereoisomeren Formen der verschiedenen Säuren. Nachstehende Tabelle gibt unter Z die Zeit in Std.n. an, in der eine akt. Verb. zur Hälfte inaktiviert wird (C = Mol. Säure in W.):

	n	Z	C
α-Sulfondipropionsäure (V.) . . .	0	sehr klein	
α-Sulfondibuttersäure (VI.) . . .	2	3,5—5,5	0,13—0,25 (bei 23°)
α-Sulfondiisovaleriansäure (VII.) . . .	4	47—90	0,18—1,0 (bei 25°)

V. ist bisher (vgl. LOVÉN u. AHLBERG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 227; C. 1921. I. 657) nur immer in einer inak. Form erhalten worden. Die Umlagerung der verschiedenen Formen dieser Säuren, die durch einen Platzwechsel der an eins der α-C-Atome gebundenen Radikale bewirkt wird, kann man unter Annahme der B. einer Enolform erklären. 2 Enolformen (VIII. u. X.) sind von α-Sulfondifettsäuren (IX.) denkbar. Durch ster. Einflüsse kann die Wanderung des H ganz oder teilweise verhindert werden, Verb. die zu den O-Atomen des S in 1,5-Stellung C-Atome enthalten, werden infolge dieser besonders ungünstigen Stellung den größten ster. Hinderungen ausgesetzt sein, die B. einer Enolform wird erschwert, die „Halbierungszeiten“ sinken, wie aus obenstehender Tabelle ersichtlich ist, in der n die Anzahl der C in „krit. Position“ angibt. Auch die Schwierigkeiten, die sich zum Teil bei der Darst. der Ester der Säuren V.—VII. zeigen (vgl. LOVÉN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 17. 2823 [1884] u. Journ. f. prakt. Ch. 33. 104 [1886]) weisen deutlich auf ster. Hinderung, die durch den Einfluß der Sulfonyl-O-Atome auf die γ-C-Atome bedingt wird. Daß in den Legg. von Sulfondifettsäuren die Enolform VIII. vorhanden sein muß, ergibt sich auch aus folgendem; durch Oxydation von Thiodiglykolsäure zu Sulfondiessigsäure (IX. R = H) erhielt LOVÉN Oxalsäure. Die Entstehung dieser letzteren läßt sich nun so erklären, daß das Enol VIII. (R = H) an der Doppelbindung C : S angegriffen u. das Mol. hier gespalten wird; da die B. von C₂O₄H₂ durch Zugabe von Alkali vermehrt wurde, ist anzunehmen, daß dieses die Enolbildung fördert. Für die Enolform VIII. sprechen auch Reduktionsvers., bei denen es gelang, aus Sulfondiessigsäure mittels Na-Amalgam eine stark nach CH₃COOH riechende Fl. zu erhalten, entsprechend gab

Sulfondiessigsäurediäthylester Geruch nach $CH_3CO_2C_2H_5$ u. *Sulfonidbuttersäure* Geruch nach C_3H_7COOH ; auch in diesen Fällen tritt die Sprengung an der doppelten Bindung des Enols ein. Die B. der Enolform X. als Zwischenprod. bei der Umlagerung ist unwahrscheinlich. Nach den Unters. des Vfs. verläuft die Umlagerung von VI. an dem zweiwertigen Ion, Überschuß von Alkali beschleunigt den Vorgang; dieses wäre bei B. von X. nicht möglich.



Versuche. α -Thiodibuttersäure (III.), Darst. nach LOVÉN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 3059 [1894]) aus α -Brombuttersäure + Na_2S ; Säure als Ba-Salz gefällt, Zerlegung des Salzes durch H_2SO_4 ; aus teilweise eingedampfter schwefelsaurer Lsg. beim Abkühlen Krystalle, aus 5-fachem Gewicht W. umkrystallisiert: *Meso*säure, F. 109°; aus der nicht eingeengten H_2SO_4 -Mutterlauge oder aus ihr nach Extrahieren mit Ä. u. Lösen in wenig W. *racem.* α -Thiodibuttersäure, Oktaeder F. 82°, ll. in Ä., Aceton, Bzl., wl. in PAe., K = 0,052 (25°); saures K-Salz, $KH(OCOC_2H_5)_2S$. Spaltung in die aktiven Formen; saures thiodibuttersaures *d*-Phenyläthylamin, $C_6H_{11}N(HOCOC_2H_5)_2S$, $[\alpha]_D$ in W. = +9,5°. Besser zur Spaltung eignet sich das neutrale Salz aus *l*-Phenyläthylamin, $(C_6H_{11}N \cdot HOCOC_2H_5)_2S$, $[\alpha]_D$ in W. = -44,1° (0,2157 g in 2,005 ccm Lsg.) u. $[\alpha]_D$ = -46,0° (0,8590 g in 2,005 ccm Lsg.) beide 3 mal umkrystallisiert; gesätt. Lsg. im 0,25 dm-Rohr α = -3° 33', F. 142–143°, beim Erhitzen des Salzes auf 70–80° teilweise Abspaltung des Base. — *l*-Thiodibuttersäure, aus konz. wss. Lsg. Prismen, F. ca. 35°, an Luft zerflüchtig; $[\alpha]_D$ = -152° (0,1591 g in 2,005 ccm W.); wird in wss. Lsg. bei 100° langsam in inakt. Säure umgewandelt. — Neutrales *d*-thiodibuttersaures *d*-Phenyläthylamin, $[\alpha]_D$ = +43,5° (0,2150 g in 2,005 ccm W.); *d*-Thiodibuttersäure krystallisiert schwer, $[\alpha]_D$ = +145°. — Saures mesothiodibuttersaures K, $(KOCOC_2H_5)_2S$, 2 $(HOCOC_2H_5)_2S$, langsame Zers. bei 120–130°; neutrales Ag-Salz, $(AgOCOC_2H_5)_2S$, wird durch Licht rasch unter Braunfärbung zersetzt; saures mesothiodibuttersaures *d*-Phenyläthylamin, ölig, nach längerem Stehen Krystalle. — α -Bromisovaleriansäureester, durch Bromieren von Isovaleriansäure bei Ggw. von weißem P (zuletzt auf 120° erhitzt), bei 80° absol. A. zugegeben; Kp_{14} 76–78°. — α -Thiodiisovaleriansäureester, $C_{14}H_{26}O_4S$, aus vorigem + Na_2S in A.; aus Ä. bei Kp_{17} 165–168° wurde ein opt.-akt. Gemisch dieses Esters mit den Estern von Thiodiisopropylglykolsäure, α -Methyläthyl- α_1 -isopropylthiodiglykolsäure u. Thiodimethyläthylglykolsäure erhalten. Aus dem mit Ä. behandelten Rest der Reaktionslg. wurde durch Zusatz von Säure ein Öl ausgeschieden von widerlich durchdringendem Geruch, das vom Kp_{100} 70° bis Kp_{17} 170° gleichmäßig dest., Zus. wurde nicht ermittelt. Das Estergemisch wurde mit alkoh. KOH verseift, die in w. W. gel. K-Salze der Säuren mit Strychninsulfatlg. versetzt; ausfallende Strychninsalze nach 1-stdg. Stehen abfiltriert, mit NH_4OH zerlegt, hieraus *Meso*- α -thiodiisovaleriansäure. Aus der ursprünglichen Mutterlauge wurde nach Ausfällen des Strychnins, Ansäuern u. Extraktion mit Ä. eine zum Teil

krystallisierende M. enthalten, bestehend aus der *Racemsäure* u. anscheinend *Methyläthylisopropylthiodiglykolsäure*.

Meso- α thiodiisovaleriansäure, $C_{10}H_{18}O_4S$ (IV.), aus W. (40–50fache Menge) F. 136°, hieraus durch Abkühlen Prismen, durch Eindampfen sechsseitige Tafeln; neutrales Mg-Salz ll. in W., neutrales Ba Salz, $Ba(OCOC_4H_9)_2S, 2H_2O$, vierseitige Prismen; neutrales Cu-Salz blaue an Luft verwitternde Krystalle, im Exsiccator unter Abgabe von W. hellgrün werdend; neutrales Ag-Salz, wl., an diffusum Licht ziemlich beständig; neutrales Strychninsalz, $(C_{21}H_{33}O_2N_2)_2 C_{10}H_{18}O_4S, 3\frac{1}{2} H_2O$ (?), aus w. W. Prismen, auf 95–100° erhitzt unter Gewichtsverlust schm., bei länger dauerndem Erhitzen bei dieser Temp. teilweise Verkohlung; neutrales Brucinsalz, $(C_{18}H_{26}O_4N_2)_2 C_{10}H_{18}O_4S, 8H_2O$; neutrales Salz mit *l- α -Phenyläthylamin* krystallisiert nicht; saures K-Salz konnte nicht dargestellt werden; *neutraler Äthylester*, $(C_2H_5OCOC_4H_9)_2S$, Kp.₁₅ 160–162°, beim Verseifen entsteht z. T. *rac. α -Thiodiisovaleriansäure*, $(HOCO \cdot C_4H_9)_2S \cdot 2H_2O$ (IV.); bequemer wird diese erhalten durch Erhitzen der Mesoform auf 200–210°, die Umwandlung ist jedoch nicht vollständig, da bei dieser Temp. die Geschwindigkeit der Umwandlung der Meso- in die Racemform u. umgekehrt die gleiche ist; es wurden erhalten: 43,8% Meso- u. 44,4% Racemsäure, Trennung beider durch die Strychninsalze; aus der Mutterlauge der Strychninsalze wird die Racemsäure erhalten. Aus konz. Lsg. bei gewöhnlicher Temp. scheidet sich die wasserhaltige Säure ab, große Prismen; aus w. konz. Lsg. durch Impfen oder Abkühlen die wasserfreie Form, sechsseitige Prismen, F. 117,5 bis 118°; bei 17° ist eine mit der wasserhaltigen Säure gesätt. Lsg. 0,33%_{ig}. saures K-Salz existiert nicht; die neutralen K- u. Na-Salze sind sehr hygroskop.; neutrales Mg-Salz weißes Pulver, bei gewöhnlicher Temp. 25 g l. in 100 ccm W.; neutrales Ba-Salz, $Ba(OCOC_4H_9)_2S, 2H_2O$, Nadeln; gesätt. Lsg. 2%_{ig}, neutrales Cu-Salz blaugrünes Pulver, im Exsiccator unter W.-Verlust grün werdend; neutrales Ag-Salz ziemlich lichtbeständig. Zerlegung der Säure in die opt.-akt. Formen am besten durch Brucin. *Neutralcs l- α -thiodiisovaleriansaures Brucin*, $(C_{23}H_{36}N_2O_4)_2 C_{10}H_{18}O_4S, 8H_2O$ aus der Racemsäure + Brucin, gel. in W. (70–80°), fünfmal aus W. umkrystallisiert, F. 174–175°, wss. Lsg. dieses Salzes bei 6° eingedunstet gibt große durchsichtige Krystalle, die nach Impfen mit der 8H₂O haltigen Verb. beim Stehen glänzende große Prismen bilden, Verb. $(Brucin)_2 \cdot C_{10}H_{18}O_4S, 14H_2O$. — *l- α -Thiodiisovaleriansäure*, $(HOCOC_4H_9)_2S$ (IV.), aus dem Brucinsalz durch Schütteln mit W., H₂SO₄ u. Ä., aus Ä. krystallwasserfrei, F. 81–81,5°, $[\alpha]_D^{25} = -126,5^\circ$; aus W. Stäbchen mit 2H₂O. — *Neutrales d- α -thiodiisovaleriansaures Brucin*, $(C_{23}H_{36}N_2O_4)_2 \cdot C_{10}H_{18}O_4S$, aus der ursprünglichen Mutterlauge des vorigen Salzes, aus 15-fachem Gewicht W. Prismen. — *d- α -Thiodiisovaleriansäure*, F. 80,5–81°, krystallisiert mit 2H₂O u. ohne W.; krystallwasserfreie Säure $[\alpha]_D^{18} = +129^\circ$ (0,05-molare übersätt. Lsg. in W.), $[\alpha]_D^{18} = +127^\circ$ (in 0,025-molarer Lsg.); beim Kp. des W. findet langsame Racemisation der Säure statt.

rac. α -Sulfoxydiisovaleriansäure, $(HOCOCH \cdot CH(CH_3)_2)_2 \cdot SO$, aus der Racemform von IV. in NaOH + KMnO₄ unter Einleiten von CO₂; aus A. + W. F. 151–152°, vierseitige Prismen, wl. in W.; Ba-Salz krystallisiert nicht. Die Mesoform gab bei analoger Behandlung bei 0° eine klebrige, gummiartige M. — Sulfondifettsäuren: Die Oxydation der Meso- u. Racemform von III. zu den entsprechenden *α -Sulfondibuttersäuren* (VI.) gelingt am besten durch 10%_{ig}. Überschuß an KMnO₄ in alkal. Lsg. unter Einleiten von CO₂ oder Zugabe von MgSO₄. Die Mesoform konnte in freiem Zustande nicht rein erhalten werden. Die *rac. α -Sulfondibuttersäure* ist schon früher von LOVÉN (l. c. Journ. f. prakt. Ch. 33) dargestellt, als solche von ihm jedoch nicht erkannt worden; aus W. anscheinend Oktaeder, F. 152°, ll. in W., A. u. Ä.; neutrales Ba-Salz, $Ba(OCOC_4H_9)_2SO_2, 2H_2O(2\frac{1}{2}H_2O?)$. Die Oxydation der akt. Formen von III. durch KMnO₄ geht sehr langsam vor sich,

es wird ein Teil immer in die Racem- u. Mesoform umgewandelt, auch bilden sich 15–20% Nebenprod. Am besten gelingt die Darst. der akt. Verb. durch Spaltung der Racemform mittels Brucin. *Neutrales α -sulfondibuttersäures Brucin*, $(C_{25}H_{30}N_2O_4)_2C_8H_{14}O_4S, 4H_2O$ (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1279; C. 1922. III. 125) aus W. quadrat. Tafeln; aus der Menge der beim Umkrystallisieren zurück-erhaltenen Verb. geht hervor, daß in wss. Lsg. Umlagerung in Meso- u. l-Säure stattgefunden hat; *freie Säure* $[\alpha]_D^{19} = +22,1^{\circ}$ (in W.). Die durch Oxydation vom l- α -Thiodibuttersäure erhaltene Verb. hatte nach 1 Side. $\alpha_D^{23} = -3^{\circ}35'$ (1 dm-Rohr, 1,03 g Thiosäure oxydiert); unter der Annahme, daß die Ausbeute an Sulfonsäure 80% beträgt, ergibt sich für $[\alpha]_D^{23} = +28,2^{\circ}$, eine aus Brucinsalz hergestellte Säure zeigte $[\alpha]_D^{23} = 25,4^{\circ}$, war jedoch scheinbar mit Antipoden verunreinigt. Unters. über die Racemisierungsgeschwindigkeiten der akt. Formen ergab, daß sie in W. leicht inaktiv werden; bei genügender Alkalinität verläuft die Racemisierung momentan. Die sauren Salze haben, ähnlich wie die freie Säure, in W. eine Halbierungszeit von 3–5 Stdn. bei 23°. In HCl u. Aceton sind die akt. Formen weit beständiger; dies gilt auch für schwach saure wss. Lsgg. der neutralen Salze, deren Halbierungszeit sich auf Monate beläuft. Die Inaktivierung verläuft um so schneller, je verdünnter die wss. Lsg. der Säure ist. Die Geschwindigkeit ist jedoch nicht dem Grad der primären Dissoziation der Säure proportional. Wahrscheinlich verläuft die Racemisierung am zweiwertigen Ion unter katalyt. Wrkg. von H'. In alkal. Lsg., wo nur das zweiwertige Ion vorhanden ist, ist die $[OH']$ maßgebend. — *Saures K-Salz der Meso- α -sulfondibuttersäure*, $KH(OCOC_4H_9)_2SO_2$, aus w. W. mkr. Prismen.

Meso- α -sulfondiisovaleriansäure, $(HOCOC_4H_9)_2SO_2$ (VII), durch Oxydation der Mesoform von IV. nach der oben angegebenen Methode, Extrahieren mit Ä., Lösen des Rückstandes aus Ä. in W., Neutralisieren mit $Ba(OH)_2$; es scheidet sich zunächst das Ba Salz der Racemform ab (22%) danach aus der Mutterlauge durch Einengen das Ba-Salz der Mesosäure (44%), aus diesem die freie Mesosäure, aus Ä. F. 131–133° (Eintauchen des Schmelzpunktröhrchens bei 110°), ll. in W., A., Ä., wl. in Bzl., $K = ca. 1,2$; Ba-Salz, $Ba(OCOC_4H_9)_2SO_2 \cdot 3H_2O$, aus W. Prismen, in h. W. weniger l. als das Ba-Salz der Racemform; die neutralen u. sauren K- u. Na-Salze sind ll. in W.; Mg-Salz hygroskop.; Zn-Salz Prismen; Ca-Salz wie Ba-Salz; Pb-Salz gummiartig; Ag-Salz zum Teil ebenso, teilweise Nadelbüschel; neutrales Cinchoninsalz ölig; Brucinsalz aus w. W. Prismen; neutrales Strychninsalz, $(C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot HOCOC_4H_9)_2SO_2$, aus W. Nadeln. — *rac. α -Sulfondiisovaleriansäure*, $(HOCOC_4H_9)_2SO_2$ (VII), durch Oxydation der Racemform von IV. oder der Sulfoxysäure (vgl. oben), wobei nebenbei stets vorige auch teilweise gebildet wird; nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Ä. + Bzl. F. 133–134°, ll. in W., A. u. Ä., wl. in Bzl. u. PAe.; saures K-Salz, $KH(OCOC_4H_9)_2SO_2$, Prismen, von allen Salzen am schwersten l.; neutrales Mg-Salz krystallisiert nicht; Ca-Salz krystallisiert schwer; Ba-Salz, $Ba(OOCOC_4H_9)_2SO_2 \cdot 7H_2O$, aus h. W. Prismen, 1,28 g sind l. in 100 ccm W. (18°); Pb-Salz krystallin. Die aktiven Formen von VII lassen sich durch Oxydation der entsprechenden Formen von IV. nur schwierig gewinnen, sie enthalten IV. immer beigemischt. Am besten gelingt die Darst. auch hier mittels opt.-akt. Basen aus der Racemform. *l- α -Sulfondiisovaleriansäure*, Brucinsalz, $(C_{25}H_{30}N_2O_4 \cdot HOCOC_4H_9)_2SO_2, 11H_2O$, aus w. W. (nicht unter Zimmertemp. abgekühlt) Prismen, F. 139° (Gasentw.), bei 40–60° getrocknetes Salz enthält nur $1\frac{1}{2}H_2O$, das bei 70° fortgeht; hieraus *freie Säure*, aus Ä. + Bzl. umkrystallisiert, an feuchter Luft zerfließend; feuchte Säure in W. $[M]_D^{18} = -78,0^{\circ}$ in 7,5%ig. Lsg. -78° in 3,7%ig. Lsg.; trockene Säure $[M]_D^{18} = -81,4^{\circ}$ in 8,3%ig. wss. Lsg., mit KOH neutralisierte, danach schwach alkal. gemachte Säure $[M]_D^{18} = +15,4^{\circ}$. Aus der ursprünglichen Mutterlauge des Brucinsalzes nach Zugabe von H_2SO_4 , Extra-

hieren mit \bar{A} , Lösen des Rückstandes hieraus in W., Versetzen mit Cinchonin (10%ig. Überschuß) wird das *Cinchoninsalz der d- α -Sulfondiisovaleriansäure*, $C_{10}H_{22}N_2O \cdot HOCOC_4H_9 \cdot SO_3$, $5\frac{1}{2} H_2O$, erhalten, aus w. W. (70°) Tafeln; wasserfrei bei 115° Braunfärbung unter Gasentw., ll. in A., hieraus *d- α -Sulfondiisovaleriansäure*, $[\alpha]_D^{18} = 30,2^\circ$ (6,88 g Säure in 100 ccm W.), bei höheren Konz. ist die Drehung bedeutend größer (Tabellen im Original). Die Inaktivierungsgeschwindigkeit dieser opt.-akt. Formen ist ebenso wie die von VI. von äußeren Bedingungen abhängig; die Umlagerung findet jedoch bedeutend langsamer statt. (Journ. f. prakt. Ch. 107. 241—329. Örebro [Schweden].) HABERLAND.

Arthur Locke, *Die Zersetzung von Dioxymaleinsäure*. Die freie *Dioxymaleinsäure* zers. sich bei gewöhnlicher Temp. in Lsg. sehr schnell in Glykolaldehyd u. CO_2 ; eine Kondensation des Aldehyds zu Zuckern, die bei höherer Temp. stattfindet, ist unter diesen Umständen nicht möglich. Vf. versuchte, durch Zugabe von Alkali die Kondensation zu beschleunigen, fand jedoch, daß die K- oder Na-Salze der Dioxymaleinsäure im Gegensatz zur freien Säure recht beständig sind. Besondere Verss., bei 25° mit verschiedenen konz. Lsgg. der Säure u. ihres Dinatriumsalzes bestätigten den Befund. Leitfähigkeitsverss. ergaben, daß die relative Konz. der Säureionen in den Lsgg. der freien Säure fast zweimal so groß war als in den Salzlsgg. Aus den im Original veröffentlichten Tabellen ergibt sich, daß die Zers. der Säure annähernd proportional ist der Konz. der nichtionisierten $COOH$ -Gruppen. Da jedoch Lsgg. der Säure in Bzl. u. Chlf. beständig sind u. sich erst auf Zugabe von W. zers., nimmt Vf. an, daß die solvatisierte nichtionisierte $COOH$ -Gruppe den Anstoß zur Zers. gibt. Durch diese Solvataion wird der von der C—C-Bindung geleistete Widerstand zur Dissoziation abgeschwächt, die Zers. daher vergrößert. Die größere Stabilität des Na-Salzes kann zurückgeführt werden auf die geringere Affinität von C^- gegen Na^+ . (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 1246—52. Carmel-by-the-Sea [Cal.], CARNEGIE Inst. of Washington.) HABERLAND.

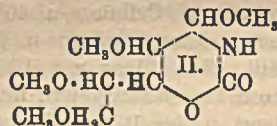
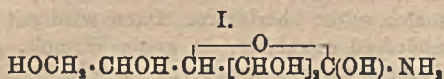
Paul Großmann, *Über die Tautomerie des Acetessigesters und des Acetylacetons*. *Die Absorptionsspektren dieser und verwandter Verbindungen*. Zur quantitativen Best. von alkal. Lsgg. von Enolen wendet Vf. die Bromtitrationmethode an, wobei direkt eine saure Br-Lsg. hinzugegeben wurde. Dadurch gelang es nachzuweisen, daß wss. Lsgg. von *Acetessigester* u. *Acetylaceton* in übersättigtem Alkali 100—102% Enol enthalten. *Acetessigester* enthält in 96% A. je nach der Alkalikonz. 116—122% Enol; in absol., Na-Äthylat enthaltendem, \bar{A} . 131%. In letzterem enthält *Acetylaceton* 125% Enol. — *Acetessigester* wird bei 25 u. 35° durch $NaOH$ quantitativ verseift, es ist eine einfache, bimolekulare Rk. Das Na-Salz ist in neutraler Lsg. zu weniger als 0,1%, in stark alkal. Lsg. zu 5% enolisiert. Die $COONa$ -Gruppe übt also einen großen Einfluß auf die Enolisierung der $CH_2-CO-CH_2$ -Gruppe aus. *Acetylaceton* wird durch $NaOH$ vollständig verseift, es liegt hier kein einfacher Rk.-Mechanismus vor. Bei den beiden Verseifungen wird die Leitfähigkeit nur minimal verändert; diese Enole sind also ebenso stark dissoziiert wie Na-Acetate; Komplexbildung ist ausgeschlossen. — Durch ultraviolette Strahlen wird sowohl *Acetessigester* wie auch *Acetylaceton* zersetzt. Vf. mißt die ultravioletten Absorptionsspektren von *Acetessigester*, *Acetylaceton* u. ähnliche gebauten Körpern: *Äthoxycrotonester*, *Mesityloxyd*, *Crotonester*, *Diäthylacetessigester*, *Methylacetylaceton* in verschiedenen Lsgg. Die Enolform des *Acetessigesters* besitzt eine sehr starke Bande ($s = 18000$) bei ca. $\lambda = 2400 \text{ \AA}$. Diese Bande entspricht der Äthylengruppe, denn sie wird bei allen Körpern mit C=C-Bindung gefunden. Deren Lage wird durch die danebenstehenden Gruppen bestimmt. Beim *Crotonester* liegt sie bei $\lambda = 1980 \text{ \AA}$, *Äthoxycrotonester* bei $\lambda = 2289 \text{ \AA}$, *Mesityloxyd* bei $\lambda = 2348 \text{ \AA}$. Die Enolform des *Acetylacetons* besitzt

ebenso eine starke Bande bei $\lambda = 2700 \text{ \AA}$. Die Lage wird durch die Konz. der Carbonylgruppe bestimmt. Die Ketoformen des Acetessigesters u. des Acetylacetons besitzen wie alle Ketone eine schwache Bande bei $\lambda = 2700 \text{ \AA}$. u. $\epsilon = 100$. Die quantitative Best. der molekularen Absorptionskoeffizienten in verschiedenen Lsg. erlaubt eine quantitative Berechnung des Enolgehaltes, dazu müssen die Maxima u. nicht die ϵ -Werte für gleiche Wellenlängen verwendet werden. Acetessigester zeigt in Dampfform eine kontinuierliche Bande ohne Feinstruktur. Die Lage u. Intensität der Bande entsprechen dem Enolgehalt des Acetessigesters in fl. Zustand. (Ztschr. f. physik. Ch. 109. 305—52. Zürich, Univ.) ULMANN.

A. Praetorius, *Die Bestimmung der Zusammensetzung des eutektischen Gemisches von Methyl-, Äthyl- und i-Butyloxaminsäureester*. Das für techn. Zwecke benutzte bei 56° erstarrende Gemisch wurde durch therm. Analyse untersucht, der Einfachheit halber durch F.-Bestst., da die übliche Genauigkeit der C- u. N-Bestst. nicht zu brauchbaren Resultaten führte. Von den erhaltenen Schmelzflächen im Dreiecksdiagramm wurde der tiefste Punkt auf die Dreiecksfläche projiziert u. so die eutekt. Zus. erhalten (Diagramme im Original). Diese erwies sich zu 16,5% Methyl-, 24,5% Äthyl- u. 59% i-Butylester als durchaus eutekt. u. entsprach den techn. Zwecken. (Ztschr. f. anal. Ch. 64. 96—102. Wien, Techn. Hochsch.) HORST.

Edmund O. von Lippmann, *Bericht (Nr. 80) über die wichtigsten in 2. Halbjahre 1923 erschienenen Arbeiten aus dem Gebiete der reinen Zuckerchemie*. (Vgl. Dtsch. Zuckerind. 48. 419; C 1923. III. 1397.) Es werden noch Arbeiten über *Monosaccharide* u. anschließend über *Di- u. Trisaccharide*, über *Konst. u. Konfiguration der Zuckerarten*, über die *Entstehung der Zuckerarten* in der Pflanze u. über die *physiolog. Bedeutung* der Zuckerarten besprochen. (Dtsch. Zuckerind. 48. 447—48. 464—65. 493—94. 506. 49. 143—44. 169—70. 201—2. 224—25. 250.) RÜHLE.

James Colquhoun Irvine und John Pryde, *Die Anwendung der Weerman-schen Reaktion auf einen methylierten Zucker*. Den von WEERMAN (Rec. trav. chim. Pays-Bas 37. 16; C. 1917. II. 612) angegebenen Abbau von Zuckern versuchten Vf. auf *Tetramethylglucose* zu übertragen. Die erwartete Abspaltung einer CH_2 -Gruppe u. die B. einer alkylierten neuen Aldose trat jedoch nicht ein. Die in *Tetramethylgluconlacton* übergeführte Tetramethylglucose gab mit NH_4OH *Tetramethylgluconamid*, dessen NH_4 -Salz bei Temp. über 100° NH_3 abspaltete u. das Lacton zurückbildete. Die hohe Rechtsdrehung des Amids veranlaßt Vf., diesem die Konst. eines *Aminolactons* (I.) zu geben. Aus I. konnte mit NaOCl kein CO_2 abgespalten werden, es entstand das *Carbimid*, dem Vf. auf Grund seiner chem. Eigenschaften die Formel eines *2-Keto-4,5,α,β-tetramethoxy-6-äthyltetrahydro-1,3-oxazins* geben (II.).



Versuche. *Tetramethylgluconlacton*, durch Zugabe von Br zu wss. Lsg. von Tetramethylglucose, schütteln mit Bleiglätte bei 50° , bis Lsg. neutral gegen Kongopapier, nach Filtrieren schütteln mit Ag_2O , bis Lsg. neutral gegen Lackmus, Entfernen der Ag-Salze, Filtrat mit H_2S zers., konz. Lsg. mit A. extrahiert, Rückstand hieraus in Ä. gel.; farblose, bewegliche Fl., $K_p_{0.5} 120-123^\circ$, $n_D^{15} = 1,4580$. — *Tetramethylgluconamid*, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}(\text{OCH}_2)_4$ (entsprechend I.), aus vorigem in A. + NH_3 , aus PAe. (3 Teile) + Ä. (1 Teil) weiße, wachsartig weiche, zerfließliche Nadeln, F. $68-70^\circ$ (unter vorherigem Erweichen), $[\alpha]_D^{25} = +77,5^\circ$ in Bzl., $+60,4^\circ$ in Aceton. — *Tetramethylgluconcarbimid* (bezw. isomeres Urethan II.), $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}$, aus

vorigem ($\frac{1}{10}$ Mol) + 150 ccm NaOCl-Lsg. (mit 5,57% akt. Cl, 9,87% Gesamtalkali) unter Schütteln; nach 10 Minuten (schwache Rk. gegen Jodstärke) mit verd. HCl ansäuern, erwärmen, mit CaCO_3 neutralisieren; nach Eindampfen (Vakuum) mit sd. A. extrahieren, Rückstand hieraus in sd. Aceton gel.; rechteckige Prismen, bei schnellem Erhitzen F. 162°, bei langsamem Erhitzen tritt allmählich Zers. ein, F. 150–160°; $[\alpha]_D^{15} = +169^\circ$ (in W.); in 1%ig. HCl-Lsg. bei 50° geht die Rotation von $[\alpha]_D^{15} = +161^\circ$ im Laufe von 7 Stdn. auf $+1,3^\circ$ zurück; mit 4%ig. Säure bei 100° tritt dieser Wechsel sofort ein. Das so veränderte Prod. gibt beim Neutralisieren mit Ag_2CO_3 ein Ag-Salz, das in der Kälte leicht Silberspiegel gibt. Durch Zers. mit H_2S entsteht ein amorphes Prod. mit Säureeigenschaften, mit KMnO_4 u. Br reagierend; der Zus. nach Verb. $\text{C}_6\text{H}_{17}\text{O}_6\text{N}$, mit 3 OCH_3 -Gruppen, durch Erhitzen mit methylalkoh. HCl wird ein Sirup erhalten, der nach einiger Zeit Nadeln bildet, F. 94–97°, $[\alpha]_D^{15} = -23,1^\circ$ in Aceton, OCH_3 -Gehalt 48,3%, keine glucosid. Verb. (Journ. Chem. Soc. London 125. 1045–49. St. Andrews, Univ.) HABERLAND.

James Colquhoun Irvine, *Die Konstitution der Polysaccharide*. Zusammenfassende Darst. der Forschungsergebnisse des Vfs. u. seiner Schule auf diesem Gebiet sowie dem der γ -Zucker (Chem. Rev. 1. 41–71. Univ. of St. Andrews.) OHLE.

James Colquhoun Irvine, **Hans Fringsheim** und **John Macdonald**, *Die Konstitution der Polysaccharide*. VIII. *Die Molekularstruktur der β -Hexaamylose*. (VII. vgl. Journ. Chem. Soc. London 125. 15; C. 1924. I. 2105.) Die vollständige *Methylierung der β -Hexaamylose* gelingt nicht. Selbst nach 22 aufeinanderfolgenden Methylierungen enthält das Endprod. nur 46,5% CH_2O u. 53,9% C statt 45,6 bzw. 52,94%. Diese Abweichung wird durch ein Nebenprod. bedingt, das durch Auskochen mit PAc. entfernt werden kann. Dann kristallisiert die *Hexatrimethylamylose*, $\text{C}_{46}\text{H}_{88}\text{O}_{80}$, aus Ä. beim langsamen Verdunsten in Platten von F. 102 bis 105°. Mol.-Gew. nach RAST (in Campher) 1210; 1200, ber. 1224. Bei der Spaltung mit 1%ig. methylalkoh. HCl bei 100° liefert sie ausschließlich ein Gemisch von α - u. β -Trimethylmethylglucosid ($n_D = 1,4582$, $[\alpha]_D^{20} = +66,4^\circ$ [CH_2OH] c = 1,341), das in 8%ig. HCl bei 100 in 2,3,6-Trimethylglucose (F. 112°) übergeht. 2,3,5-Trimethylglucose wurde nicht gefunden. (Journ. Chem. Soc. London 125. 942–47. St. Andrews, Univ. Berlin, Univ.) OHLE.

J. K. Chowdhury, *Über Äther von Polysacchariden mit Oxysäuren*. Ausgehend von dem D. R. P. 332203 (C. 1921. II. 672) hat Vf. die B. von Glykolsäureäthern einiger Polysaccharide untersucht, die mit $\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ in Ggw. von NaOH entstehen. Alkoh. NaOH wirkt nicht besser als wss. Mit steigender Konz. der Lauge erhöht sich die Ausbeute. Ein günstiges Verhältnis ist: 1 Mol. Polysaccharid : 12 Mol. NaOH : 9 Mol. $\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$. Die Rk. vollzieht sich bei Zimmertemp. in längstens 20 Stdn. Erhöhung der Temp. ist ohne Einfluß. — *Celluloseglykolsäureäther*. Ein Gemisch von Cellulose u. 40%ig. NaOH wird nach 3-st. Stehen mit $\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ versetzt, kurz erwärmt u. über Nacht sich selbst überlassen. Dann wird mit A. gefällt, die Fällung mit 80%ig. A. erschöpfend extrahiert, in wenig W. gel., die viscosa Lsg. zentrifugiert, filtriert, im Vakuum eingeengt, mit viel A. gefällt (feines Pulver) u. bei 105° im Vakuum über P_2O_5 getrocknet. Die Analysen dieses Na-Salzes u. der aus ihm gewonnenen Cu- u. Ag-Salze scheinen anzuzeigen, daß die zugrunde liegende Substanz ein Gemisch von C_6 - $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ u. C_{12} - $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ ist (C_6 = Glucoseres). — Wird die Einw. von $\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ 4 mal wiederholt, so erhält man ein Na-Salz (u. daraus ein Cu-Salz) der Verb. C_6 -($\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$)₂. Reinigung nicht durch Extraktion, sondern Dialyse. Die Lsg. des Na-Salzes ist etwas weniger viscos als die obige. Auch die Ca-, Ba-, Mn- u. Zn-Salze sind unl., im Gegensatz zu denen der obigen Verb. — Bei 6–7-maliger Einw. von $\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ resultieren Salze der Verb. C_6 -($\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$)₃, ähnlich den vorigen. — Die *freie Säure* wird aus dem Na Salz (1malige Einw. von $\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$) durch verd. HNO_3 , Fälln mit A.,

Zentrifugieren u. Waschen mit A. erhalten. Weißes Pulver, äußerst hygroskop., feucht in W. l., getrocknet (20 Stdn. im Vakuum bei 105°) unl. in W. u. organ. Lösungsm., l. in NaOH. Das getrocknete Prod. ist nach den Analysen ein *Lacton*, entsprechend der Formel $(C_{11}H_{10}O_{10} \cdot CH_2CO_2H - H_2O)$. — Aus den Salzen der öfteren Einw. von $Cl \cdot CH_2CO_2H$ konnten reine Säuren nicht gewonnen werden. — Celluloseglykolsäureäther wird durch 1-std. Erhitzen mit PJ_5 u. W. hydrolyt. gespalten. Nach der Dest. wurde im Destillat Essigsäure, im Rückstand Glykolsäure nachgewiesen. — Durch Einw. von $(CH_3)_2SO_4$ u. NaOH auf das Na Salz ($1,5 CH_2CO_2H$ auf C_{11}) wurde ein *gemischter Methyläther u. Ester des Celluloseglykolsäureäthers* erhalten. Gehalt an OCH_3 33,10%, an freiem CO_2H 5,20%, an Gesamt- CO_2H 12,10%, entsprechend einem Gemisch von 7 Tln. Methylester u. 5 Tln. freier Säure. L. in k., unl. in h. W., was die Reinigung ermöglicht.

Cellulosemilchsäureäther. Analog mit Chlorpropionsäure. Das Na-Salz ist hygroskop., die wss. Lsg. gelb u. weniger viscos als bei der Glykolsäureverb. Die Metallsalze sind unl. Die *freie Säure*, frisch u. feucht in W. l., ist getrocknet ein gelbbraunes unl. Pulver. Zus.: 1 Mol. Milchsäure auf C_{18} . — *Stärkeglykolsäureäther*. Da Natronstärke in W. l. ist, wird hier zweckmäßig das Cu-Salz der neuen Verb. ausgefällt. Bei 1maliger Einw. von $Cl \cdot CH_2CO_2H$ wird ein Gemisch von Mono- u. Diglykolsäureäther erhalten. Das Na-Salz (durch Dialyse des ursprünglichen Rk.-Prod. isoliert) ist sehr hygroskop., ll. in W., sonst unl., reduziert nicht Fehlingsche Lsg., wird von J violett gefärbt. Die Erdalkalisalze sind l., die Metallsalze unl. — Wiederholte Einw. von $Cl \cdot CH_2CO_2H$ liefert ein Prod. mit 2 CH_2CO_2H auf C_6 ; mehr Glykolsäurereste lassen sich nicht einführen. Na-Salz, weißes amorphes Pulver, ähnlich dem vorigen, wird jedoch von J nicht gefärbt. Sämtliche anderen Salze sind unl. — Die *freie Säure* (aus dem Cu-Salz mit HNO_3) ist ein Gemisch von *Lacton* u. Säure. Weißes Pulver, sehr hygroskop., unl. Färbung mit J violett. — *Gemischter Methyl- u. Glykolsäureäther der Stärke*. Bei der Methylierung des Na-Salzes mit $(CH_3)_2SO_4$ werden nur die OH-Gruppen der Stärke, nicht die CO_2H -Gruppen der Glykolsäure methyliert. Es wurden $1\frac{2}{3} CH_3$ eingeführt, so daß insgesamt $2\frac{1}{3} OH$ der Stärke durch CH_3 u. Glykolsäure substituiert sind. Das erhaltene Na-Salz ist ein bräunliches Pulver, ll. in W., sonst unl. — *Inulinglykolsäureäther*. 3malige Einw. von $Cl \cdot CH_2CO_2H$ lieferte ein Prod. (isoliert als Cu-Salz) mit $2\frac{1}{3}$ Mol. Glykolsäure auf C_6 . Die durch Dialyse gereinigte Lsg. des Na-Salzes ist klar, nicht viscos, nicht opt.-akt. Ca-, Sr-, Zn- u. Mn-Salze sind l., die übrigen unl. (Biochem. Ztschr. 148. 76—97. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. Faserstoffchemie.)

LINDENBAUM.

Erik Hägglund und Carl B. Björkman, *Untersuchungen über das Salzsäure-Lignin*. Die vorläufige Mitteilung von HÄGGLUND (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1866; C. 1924. I. 758) wird ergänzt u. zum Teil berichtigt. Bei abwechselnder Behandlung mit verd. HCl in Hitze u. hochkonz. HCl in der Kälte konnte mehr als die Hälfte des Lignins in Lsg. gebracht werden. Diese enthielt dann außer Arabinose, wie im Gegensatz zu früheren Mitteilung festgestellt wird, zuweilen auch *gärfähige Zuckerarten* u. keine *Methylpentosen*, deren Vorhandensein aus der teilweisen Löslichkeit des mit Phloroglucin in dem Prod. der Dest. mit HCl nach TOLLENS erhaltenen Nd. in A. geschlossen worden war. Menge u. Eigenschaft dieses Nd. scheinen in Zusammenhang mit der Darstellungsweise u. weiteren Behandlung des Lignins zu stehen. War dieses lange mit hochkonz. HCl in Berührung, so war der Nd. sogar völlig l. in A., dabei rötlichbraun. Da aber weder Methylpentosen noch MethylfuroI aus dem Lignin erhalten werden konnten, so muß es sich bei den mit Phloroglucin in dieser Weise reagierenden flüchtigen Substanzen um andere Stoffe als FuroI, MethylfuroI oder OxymethylfuroI handeln u. daher die Richtigkeit der üblichen *Best. von Methylpentosan* in Übereinstimmung mit SCHORGER

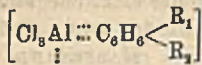
(Journ. Ind. and Engin. Chem. 9. 562; C. 1918. I. 843) in Zweifel gezogen werden. — Die Grünfärbung der Lsg. u. des Rückstandes bei Aufschluß von Holz mit starker HCl scheint für eine Verb. von Lignin mit Kohlenhydrat charakterist. zu sein. Wurde das Lignin von Kohlenhydraten durch Hydrolyse mit starker HCl befreit, so entsteht unter gleichen Bedingungen eine Braunfärbung, während die Säure violettbraun wird. In diese Farbe schlägt auch die grüne Farbe der HCl-Lsg. um, sobald die gel. Ligninkohlenhydratverb. hydrolyt. gespalten ist, wobei das Lignin ausfällt. Eine ganz exakte Best. des Lignins kann man weder durch kurze noch durch lange Behandlung mit hochkonz. HCl erreichen, die Werte fallen immer zu niedrig aus, bei längerer Behandlung aber immerhin zuverlässiger. — Bei Alkalischmelze des Lignins wurde Oxalsäure in ca 6% Ausbeute gewonnen, bei Oxydation mit H₂O₂ Bernsteinsäure. (Biochem. Ztschr. 147. 74—89. Åbo [Finnland], Akad.) SPIEGEL.

E. D. Crittenden, Die Einwirkung von Ammoniumhydroxyd auf Kupferferrocyanid. Vf. hat gefunden, daß bei Zugabe einer verd. NH₄OH-Lsg. zu gefälltem Kupferferrocyanid u. beim Umschütteln nach jedesmaligem Zugeben der mahagonirote Nd. nicht gel., sondern in eine dunkelbraune Verb. der wahrscheinlichen Zus. Cu₂Fe(2CN)₆·4NH₃ übergeführt wird. Dieses Prod. ist unl. in konz. NH₄OH u. gibt mit H₂S behandelt nur langsam CuS; mit CH₃COOH wird Kupferferrocyanid zurückgebildet. Zum Nachweis von Cu-Spuren mittels Ferrocyanid ist daher die Anwesenheit von NH₄OH durchaus auszuschließen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 1210—11. New York, Columbia Univ.) HABERLAND.

E. B. Vliet, Darstellung und Hydrolyse substituierter Cyanamide: Di-n-butylcyanamid und Diallylcyanamid. Durch Einw. von NaOH auf eine Suspension von Kalkstickstoff in W. stellte Vf. eine Cyanamidnatriumlsg. her, die bei Zugabe von n-Butyl- u. Allylbromid Di-n-butyl- bezw. Diallylcyanamid gab, aus denen durch Hydrolyse Di-n-butylamin u. Diallylamin erhalten wurden. — Di-n-butylcyanamid, aus der wss.-alkoh. Reaktionslg. nach Extraktion mit Bzl. als Öl erhalten, Kp.₇₆ 147—151°, Kp.₁₀₀ 187—191°, unl. in W., l. in organ. Mitteln, geht durch Hydrolyse mit verd. Säuren oder Alkalien über in Di-n-butylamin, Kp. 157—160°. — Diallylcyanamid, Kp.₁₈ 105—110°, Kp.₅₇ 128—133°, Kp.₈₀ 140—145°, ll. in organ. Mitteln, unl. in W. — Diallylamin, Kp. 108—111°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 1305—8. Chicago, Abbott Lab.) HABERLAND.

L. Rosenthaler, Versuche mit Senfölen. Von Verss. zur Anlagerung von HCN, CH₃NO₂ u. Semicarbazid an Senföle sind nur diejenigen mit dem letzten positiv verlaufen. Ob das Anlagerungsprod. von KHSO₃ an Allylsenföle (vgl. BÖHLER, LIEBIGS Ann. 154. 59 [1870]) die ihm zugeschriebene Konst. NH(C₂H₅)CS·SO₃K hat oder das Bisulfit an die Allylgruppe gebunden ist, ist bisher nicht sicher festgestellt. Vf. findet, daß Allylsenföle u. Phenylsenföle KHSO₃ nicht addieren, was für die zweite Möglichkeit spricht. Andererseits addiert aber auch Thiosinamin nicht u. zeigt sich die Additionsverb. des Allylsenföls im Gegensatz zu den Stoffen, die durch Addition an C = C-Doppelbindung sonst erhalten wurden, sehr zersetzlich. Schon bei Erhitzen mit verd. H₂SO₄ oder Na₂CO₃-Lsg. tritt Zers. ein, mit der letzten unter Freiwerden von Senföle; KMnO₄ wird in saurer Lsg. augenblicklich reduziert, mit NH₃ wird Thiosinamin gebildet, durch Br-W. neben einem amorphen Nd. Sulfat. Die obige Konst. muß danach richtig sein, u. es fragt sich nur noch, ob SO₃K an C mittels S oder O gebunden ist. Für das erste spricht, daß auch Stoffe wie H₂S u. Mercaptane an Senföle angelagert werden können, auch NaSH; (bzgl. des letzten fand Vf., daß wie bei KHSO₃ die Anlagerung an Allyl- u. Phenylsenföle nicht gelingt. Die obige Formel kann daher noch näher präzisiert werden als C₂H₅·NH·C(S)·SO₃·OK. (Arch. der Pharm. 262. 126—27. Bern.) SPIEGEL.

Alfred Schaarschmidt, *Eine Erklärung der Katalysatorwirkung bei den Friedel-Craftsschen Synthesen.* Bei den FRIEDEL-CRAFTSSchen Synthesen wird der arom. KW-stoff durch $AlCl_3$ oder $FeCl_3$ aktiviert. Eine gleichzeitige Lockerung der Bindungen des zu addierenden Säure- oder Alkylhalogenids usw., in folgendem „Addend“ genannt, erscheint möglich. — Es bilden sich primäre Komplexe, bestehend aus Metallchlorid, KW-stoff u. Addend, in denen das Metallchlorid nebenvalenzchem., der Addend hauptvalenzchem. mit dem KW-stoff verbunden ist (vgl. nebenst. Formel). Die Stabilität dieser Komplexe hängt ab von der inneren Valenzverteilung:



a) findet ein innerer Valenzausgleich statt, so werden stöchiometr. Mengen von $AlCl_3$ oder $FeCl_3$ gebunden: stabile Komplexe: molekularer Verlauf der Synthese; b) tritt an der hauptvalenzchem. Additionsstelle Abspaltung u. damit Rückbildung der Doppelbindung ein, so wird auch das Metallchlorid wieder in Freiheit gesetzt u. kann von neuem wirken: labile Komplexe: katalyt. Verlauf der Synthese. — Durch sekundäre Umsetzungen der Reaktionsprodd. mit dem Metallsalz kann ein primär katalyt. Vorgang stöchiometr. Mengen von $AlCl_3$ verbrauchen, wie dies bei der Synthese von Ketonen aus Säurechloriden u. -anhydriden der Fall ist. — Die Rk. kann verhindert werden durch Substituenten im Benzolrest, die sich mit dem Metallsalz umsetzen. (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 286—88. Berlin, Techn. Hochschule.)

SCHAARSCHMIDT.

Chopin, *Beweglichkeit des organisch gebundenen Chlors im Verlauf der Friedel-Craftsschen Reaktion.* — *Einfluß verschiedener gebräuchlicher Lösungsmittel.* Um den Einfluß verschiedener Lösungsm. auf die Schnelligkeit der Abspaltung von HCl aus organ. Verb. bei Ggw. von $AlCl_3$ zu untersuchen, wurden in *Bzn.*, *Lg.*, C_6H_5Cl , C_6H_5Br , CS_2 , $C_6H_5NO_2$ solche Mengen $C_6H_6 + CH_3COCl$ in einem gekühlten, mit Rückflußkühler versehenen evakuierten Gefäß (bei 4°) zusammengebracht, daß sich theoret. 10 g HCl entwickeln mußten. Die titimetr. Best. der freigewordenen HCl ergab, daß in den verschiedenen Lösungsm. die Geschwindigkeit der B. von HCl in oben genannter Reihenfolge abnimmt, daß also die D. des Lösungsm. die Geschwindigkeit bedingt. In *Bzl.* allein ist die Geschwindigkeit am größten; in *Lg.* ist sie fast ebenso groß, es findet jedoch nach B. von 5 g HCl eine merkliche Verlangsamung statt, die größer ist als in *Bzn.* In C_6H_5Cl ist bis zur B. von 4 g HCl die Geschwindigkeit ziemlich groß, nimmt dann aber rasch ab, zur B. des 6. g HCl ist eine dreimal so lange Zeit als zur B. des 5. erforderlich; in CS_2 verläuft die Rk. gleichmäßig, jedoch von Anfang an nicht langsam. In $C_6H_5NO_2$ ist die Rk. entweder am Anfang ca. doppelt so schnell wie in CS_2 , um dann rasch geringer zu werden; nach B. von 3 g HCl ist ein großer Teil $AlCl_3$ gel., vom 6. g HCl ab ist die Geschwindigkeit prakt. nicht mehr meßbar, fast alles $AlCl_3$ ist gel.; nach 48 Stdn. findet noch langsam B. von HCl statt; oder die Rk. verläuft so, daß $AlCl_3$ gleich von Anfang an gel. ist, die B. von HCl ist dann äußerst gering u. prakt. nicht meßbar. Die langsame Rk. in $C_6H_5NO_2$ ist damit zu erklären, daß $AlCl_3$ hierin am leichtesten l. ist, die sich bildende Komplexverb. beeinflußt den Katalysator ungünstig. Bei allen Lösungsm. zeigt sich bei Verdünnung geringere Rk., da jetzt die Moll. weniger oft aufeinandertreffen können. $C_{10}H_8$ reagiert langsamer als *Bzl.*, C_6H_5OH jedoch schneller als dieses. Ersatz des $AlCl_3$ durch $CrCl_3$ oder $FeCl_3$ verlangsamt die B. von HCl ebenfalls; es findet hier nur bei höherer Temp. (25°) B. von HCl statt. Verb. $RCOCl$ reagieren schneller als der arom. Verb. Es folgt hieraus, daß die Cl-Beweglichkeit abhängig ist von der Natur der benachbarten Atome und auch von der Beweglichkeit des ganzen Mol. — Es wurde hieran anschließend die B. der beiden isomeren *Naphthylmethylketone* in verschiedenen Lösungsm. mittels $AlCl_3$ untersucht. In *Lg.* werden nahezu gleiche Mengen der α - u. β -Verb. gebildet, in

$C_6H_5NO_2$, hauptsächlich das β -Deriv., in C_6H_5Cl ausschließlich α -Verb., ebenso in CS_2 ; in C_6H_5Br etwas β -Verb., reichlich α -Deriv. C_6H_5Cl u. CS_2 verhalten sich gegen $AlCl_3$ ähnlich, $AlCl_3 + Lg.$ bilden keine Komplexverb., $AlCl_3 + C_6H_5NO_2$ bilden eine. Es ist anzunehmen, daß das Lösungsm. oder der Komplex eine gewisse Affinität zu einer bestimmten Stelle des Naphthalinmol. hat u. hierdurch die B. der verschiedenen Isomeren bedingt wird. Aus der ausschließlichen B. der β -Verb. in $C_6H_5NO_2$, gegenüber C_6H_5Cl u. C_6H_5Br ergibt sich, daß der elektronegative Substituent für die B. dieses Isomeren verantwortlich gemacht werden muß. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 35. 610—14.) HABERLAND.

P. van Romburgh, *Die Einwirkung von Ammoniak und von Aminen auf 3,4-Dinitrodimethylanilin und 3,4-Dinitrodiäthylanilin.* In 3,4-Dinitrodimethyl u. 3,4-Dinitrodiäthylanilin wird NO_2 bei 3 leicht durch eine Amino- oder Alcoylaminogruppe ersetzt, wobei mononitrierte *Deriv. eines alcoylierten m-Phenylendiamins* entstehen. — 4-Nitro-3-aminodimethylanilin, aus Dinitrodimethylanilin (F. 176°) mit überschüssigem alkoh. NH_3 (wochenlanges Stehen oder einige Stunden bei 120°), gelbe Krystalle aus A., F. 135°. Gutes Reagens auf HNO_3 , Rotfärbung, auch in Trinkwasser bei HNO_3 -Gehalt von 1 : 2500000, besonders bei künstlichem Licht erkennbar. — 4-Nitro-3-methylaminodimethylanilin, aus Dinitrodimethylanilin u. Methylamin (125°, einige Stdn.), aus CH_3OH leuchtend orange Nadelchen, F. 88—90°. Liefert, gel. in verd. H_2SO_4 (1 : 1) bei vorsichtigem Zusatz von $NaNO_2$ bis zum eben merkbaren Auftreten von HNO_3 -Geruch gelben Nd., von 4-Nitro-3-methylnitrosoaminodimethylanilin, aus A., F. 156°. — 4-Nitrotetramethylmetaphenylendiamin, mit Dimethylamin, orangerote Platten oder kompakte Krystalle, F. 81°. — 4-Nitro-3-äthylaminodimethylanilin, mit Äthylamin, 2 Modifikationen, gelbe u. orange Krystalle, letztere in erstere übergehend, F. 98°. — Die Wrkg. von Diäthylamin ist sehr träge. — 4-Nitro-3-aminodiäthylanilin, aus alkoh. NH_3 u. Dinitrodiäthylanilin (120°), hellgelb, F. 139°, wegen Rötung mit HNO_3 ebenfalls als Reagens darauf geeignet. — 4-Nitro-3-methylaminodiäthylanilin, aus Dinitrodiäthylanilin mit alkoh. Methylamin (5 Stdn., 160°) gelb, F. 96—97°. — 4-Nitro-3-dimethylaminodiäthylanilin, orangerote Krystalle, F. 63—64°. — 4-Nitro-3-äthylaminodiäthylanilin, gelbe Nadeln, F. 78,5°. — Diäthylamin reagiert mit Dinitrodiäthylanilin schwierig. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 42. 804—7. 1923. Utrecht, Univ.) GROSZFELD.

P. van Romburgh, *Über das 2,3,4-Trinitrodiäthylanilin.* Bei Lösen von 3,4-Dinitrodiäthylanilin in von HNO_3 freier HNO_3 (D. 1,36) bei gewöhnlicher Temp. entsteht zu ca. 80% 3,4,6-Trinitrodiäthylanilin (F. 158°), daneben ein Isomeres, für welches zunächst nach mehrmaligem Krystallisieren aus A. F. 117°, dann nach weiterem Krystallisieren aus Aceton F. 120—130°, schließlich nach vielmaligem Krystallisieren aus Cl_4 F. 132—133° gefunden wurde. Die Substanz vom F. 117° scheint ein Gemenge beider Trinitroverb. zu sein (Misch-F.-Diagramm beider im Original). Nach Analogie der Einw. von HNO_3 auf 3,4-Dinitrodimethylanilin, wobei neben 3,4,6-Trinitroderiv. auch 2,3,4-Verb. entsteht [die Angabe von FORSTER u. COULSON (Journ. Chem. Soc. London 121. 1988; C. 1923. I. 741), daß hierbei 2,3,6-Trinitroderiv. entstehe, kann Vf. nicht bestätigen], wird der neuen Verb. die Konst. als 2,3,4-Trinitrodiäthylanilin zugeschrieben. Sie liefert auch wie das entsprechende Dimethylanilinderiv. (vgl. VAN ROMBURGH u. WENSINK, Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 23. 966 [1914]) bei Erhitzen mit alkoh. Lsg. von CH_3NH_2 , 2,4-Dinitrodimethylphenylendiamin vom F. 169°, mit solcher von NH_3 , 2,4-Dinitrophenylendiamin, F. 255°. Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 33 330—32. Utrecht, Rijksuniv.) SPIEGEL.

Frederick Daniel Chattaway und Henry James Dowden, *Stickstoffchloride aus nitrosubstituierten Acetaniliden.* Bei den *N-Chlorderiv. von Nitroacetaniliden*, die mehr als eine NO_2 -Gruppe enthalten, findet eine Wanderung des Cl vom N in

den Kern nicht statt; unter den Reaktionsbedingungen findet entweder vollständige Zers. statt, oder das ursprüngliche Nitroacetanilid wird regeneriert. Auch bei *N*-Chlor-2- u. 3-nitroacet-*p*-toluidid ist der Einfluß der NO₂-Gruppe zu stark, als daß eine Wanderung eintreten könnte.

Versuche. *N*-Chlor-2,4-dinitroacetanilid, C₈H₆O₅N₂Cl, aus 2,4-Dinitroacetanilid in CH₃COOH + Na-Acetat + Cl₂, aus PAe. schwach gelbliche, rhomb. Prismen, F. 54—55°. — *N*, 6-Dichlor-2,4-dinitroacetanilid, C₈H₄O₅N₂Cl₂, aus der Acetylverb. des 6-Chlor-2,4-dinitroanilins (aus h. CH₃COOH Prismen, F. 221°) in Chlf. mittels HOCl; aus PAe. schwach gelbe rhomb. Prismen, F. 68,5°, gibt beim Erhitzen mit CH₃COOH Chlor u. 6-Chlor-2,4-dinitroacetanilid. — *N*-Chlor-2,4,6-trinitroacetanilid, C₈H₄O₆N₃Cl, aus 2,4,6-Trinitroacetanilid in NaOH + Cl₂ (Kältemischung); aus w. Chlf. hellgelbe rhomb. Tafeln, F. 127,5°; mit CH₃COOH erhitzt Verh. wie voriges. — *N*-Chlor-2-nitroacet-*p*-toluidid, C₉H₈O₃N₂Cl, aus 2-Nitroacet-*p*-toluidid, suspendiert in Chlf. + HOCl; aus w. Chlf. gelbliche rhomb. Prismen, F. 125—126°, im Vergleich zu den anderen Verb. ziemlich beständig, durch sd. CH₃COOH nur geringe Zers., vollständige Zers. unter Abspaltung von Cl durch h. CH₃COOH + HCl, Erhitzen mit CH₃COOH im Rohr auf 100° gibt teerige M. — *N*-Chlor-3-nitroacet-*p*-toluidid, C₉H₈O₃N₂Cl, aus PAe. gelbliche rhomb. Tafeln, F. 51,5°, Zers. durch w. CH₃COOH wie vorletzte Arb. (Journ. Chem. Soc. London 125. 1195—97. Oxford, The Queen's Coll.)

HABERLAND.

Louis Desvergues, Über die Löslichkeit von 2,4,6-Trinitrotoluol, Tetryl und Tetranitranilin in organischen Lösungsmitteln. Vf. bringt eine ausführliche Darst. der Ergebnisse der Unters. von TAYLOR u. RINKENBACH. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 44. 104. 1218; C. 1924. I. 1572. III. 1008) über genanntes Thema. (Moniteur scient. [5] 14. 121—130.)

HABERLAND.

Thomas Anderson Henry und Thomas Marvel Sharp, Mercurierung von Nitrooxybenzaldehyden. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 121. 1055; C. 1922. III. 604.) Der l. c. betriebene Acetoxymercuri-*m*-oxybenzaldehyd, dessen Konst. damals nicht sichergestellt wurde, ist als 2-Acetoxymercuri-3-oxybenzaldehyd anzusehen, denn Ersatz der Hg-Gruppe durch NO₂ führt zu 2-Nitro-3-oxybenzaldehyd, Ersatz durch J gibt Jod-*m*-oxybenzaldehyd, der durch Erhitzen mit NaOH in 2,3-Dioxybenzoesäure übergeht. Als Fortsetzung der früheren Unters. wurden die Nitro- u. Nitrooxybenzaldehyde in ihrem Verh. gegen Hg-Acetat untersucht. Es ergab sich, daß Hg-Deriv. aus den Mononitroaldehyden nicht gebildet werden. *m*-Nitrobenzaldehyd + sd. Hg-Acetat + NaOH gab *m*-Oxybenzoesäure. Die Nitrooxydaldehyde waren dagegen leicht mercurierbar. Aus 3-Nitro-4-Oxybenzaldehyd entstand 5-Oxymercuri-3-nitro-4-oxybenzaldehyd; die Mononitro-3-oxybenzaldehyde gaben Mono- u. Dimercurideriv. Letztere bilden sich fast ausschließlich, wenn 2 Mol. Hg-Acetat zur Rk. gebracht werden. Die Annahme, daß beim Ersatz des Hg in den Dimercuriverb. durch Halogen dieses die Stelle des Hg einnimmt, trifft nicht immer zu. So geben die aus 6-Nitro-4-Nitro- u. 2-Nitro-*m*-oxybenzaldehyd dargestellten Dimercuriverb. beim Behandeln mit Br alle dieselbe Verb.: 2,4-Dibrom-6-nitro-3-oxybenzaldehyd, die nur aus der 6-Nitroverb. entstehen sollte. Die Aufklärung der Konst. der 4-Nitro- u. 2-Nitro-Dimercuriverb. gelang durch Substitution des Hg durch J, die normal verlief. — Eine Prüfung der dargestellten Verb. bzgl. ihrer baktericiden Wrkg. (*Bacillus thypusus*) ergab folgendes: die Bacillen werden innerhalb 5 Min. getötet durch 0,004% ig. Lsg. von Chlormercuri-4-nitro-3-oxybenzaldehyd, 0,06% ig. Lsg. von 2,4-Dioxydimercuri-6-nitro- oder 4,6-Dioxydimercuri-2-nitro-*m*-oxybenzaldehyd; durch Lsgg. der übrigen Hg-Verb. in Konz., die zwischen den beiden obengenannten lagen, u. durch 0,12% ig. Lsg. des 5-Oxymercuri-3-nitroderiv. des *p*-Oxybenzaldehyds. Die Anwendung erfolgte in Form der K-Salze.

Versuche. Die Mercurierung der Nitrooxybenzaldehyde wurde ausgeführt, indem 1 Mol der betreffenden Verb. mit 1—2 Mol Hg-Acetat in 50%ig. A., der etwas CH_3COOH -haltig war, unter Rückfluß gekocht wurde, bis sich die Mischung bei Zugabe von NaOH vollständig löste. — 5-Oxymercuri-3-nitro-4-oxybenzaldehyd, $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_6\text{NHg}$, orangefarbene Tafelchen, gegen 285° dunkel werdend, kein F. bis 300° . — 5-Chlormercuri-3-nitro-4-oxybenzaldehyd, $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_6\text{NClHg}$, aus A. Nadeln, F. 226° (korr.) unter Zers. Die erstgenannte Verb., unl., außer in Eg., gibt in diesem gel. 5-Acetoxymercuri-3-nitro-4-oxybenzaldehyd, $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_8\text{NHg}$, bei 250° dunkel werdend, kein F. bis 300° . — 5-Jod-3-nitro-4-oxybenzaldehyd, $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_6\text{NJ}$, aus der Oxymercuriverb. + J-KJ-Lsg. als K-Salz; freies Phenol aus Chlf. gelbe Tafeln, F. 171 — 172° (korr.), durch Oxydation mittels KMnO_4 übergehend in 5-Jod-3-nitro-4-oxybenzoesäure, F. 247° (korr., Zers.). — 6-Nitro-3-oxybenzaldehyd dargestellt nach PSCHORR (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 4400 [1901]) durch Nitrieren von m-Oxybenzaldehyd, Trennung der Isomeren nach FRIFLÄNDER u. SCHEINCK (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 3043; C. 1915. I. 17); aus Bzl. gelbe Nadeln, F. 170 — 171° . — 4-Nitro-6-oxybenzaldehyd, gelbe Tafeln, F. 134° . — 2-Nitro-3-oxybenzaldehyd, farblose Prismen, F. 152° . — Beim Behandeln von 6-Nitro-3-oxybenzaldehyd mit Hg-Acetat entsteht ein orangefarbenes Prod., anscheinend Gemisch von Diacetoxy- u. Dioxydimercuriverbb., unl. in organ. Mitteln, l. in HCOOH , CH_3COOH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ u. n. $\text{C}_6\text{H}_7\text{COOH}$. Durch Behandeln mit Propionsäure erhält man hier aus 2,4-Dipropionoxydimercuri-6-nitro-3-oxybenzaldehyd, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_8\text{NHg}_2$, orangegelbe Nadeln, bei 235° (korr.), explodierend, wl. in Alkali mit orangeroter Farbe, durch HCl Zers. zu 2,4-Dichlormercuri-6-nitro-3-oxybenzaldehyd, $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_6\text{NCl}_2\text{Hg}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, aus A. Nadeln. — Monochlormercuri-6-nitro-3-oxybenzaldehyd, $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_6\text{NClHg}$, wird erhalten aus dem leichter l. Anteil des vorher genannten Gemisches nach Waschen mit Ä., Lösen in NaOH, Fällen mit HCl; aus A. gelbe Krystalle, Zers. bei 198° (korr.). — 2,4-Dibrom-6-nitro-3-oxybenzaldehyd, $\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_6\text{NBr}_2$, aus der dimercurierten Verb. + 5%ig. alkoh. Br-Lsg. aus Chlf. Prismen, F. $152,5^\circ$ (korr., Zers.), mit KMnO_4 oxydiert zu 2,4-Dibrom-6-nitro-3-oxybenzoesäure, $\text{C}_7\text{H}_2\text{O}_7\text{NBr}_2$, aus W. Nadeln, F. 230° (Zers., korr.), 2,4-Dijod-6-nitro-3-oxybenzaldehyd, $\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_6\text{NJ}_2$, aus A. gelbe Prismen oder Nadeln, F. 142° (korr., Zers.), bei längerem Aufbewahren dunkel u. undurchsichtig werdend; Semicarbazon, F. 214° (korr., Zers.); Oxim, F. 207 bis 208° (korr., Zers.). Bei Darst. der Dijodverb. wird bisweilen erhalten Verb. $2\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_6\text{NJ}_2, \text{HgJ}_2$ als Additionsverb. von HgJ_2 an die Dijodverb., aus A. gelbe Nadeln, die beim Aufbewahren dunkel werden; keine B. von HgO durch NaOH, durch H_2S -Zers. zu HgS u. Dijodnitrooxybenzaldehyd. — Monojod-6-nitro-3-oxybenzaldehyd, $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_6\text{NJ}$, aus A. gelbe Prismen, F. 206° (korr., Zers.), nach längerem Aufbewahren schwarz werdend. — Oxymercuriacetoxymercuri-4-nitro-3-oxybenzaldehyd, $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_8\text{NHg}$, aus 4-Nitro-3-oxybenzaldehyd + Hg-Acetat, unl. in üblichen organ. Mitteln, l. in HCOOH , hieraus 2,6-Diformoxydimercuri-4-nitro-3-oxybenzaldehyd, $\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_8\text{NHg}_2$, hellgelbe Nadeln, bei 120° dunkel werdend, bei 257° explodierend ohne F.; mit sd. HCOOH Zers. unter Abscheidung von Hg; l. in NaOH mit tieferer Farbe, hieraus durch HCl, 2,6-Dichlordimercuri-4-nitro-3-oxybenzaldehyd, $\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_6\text{NCl}_2\text{Hg}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, aus A. hellgelbe Nadelbüschel, bei 240° dunkel werdend, bis 300° nicht schm.; Krystallwasser geht im Vakuum bei 60° fort, danach Zers. bei 282° (korr.); Lsg. im NaOH mit CO_2 behandelt gibt 2,3-Anhydro-2,6-dioxydimercuri-4-nitro-3-oxybenzaldehyd, $\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_8\text{NHg}_2$. — Die Mutterlauge von der Darst. der Oxymercuriacetoxymercuriverb. enthält mono- u. dimercurierte Verb., durch wiederholte Extraktion mit k. HCOOH , worin die Monoverb. leichter l. ist, Fällen mit Ä., fraktionierte Krystallisation aus HCOOH wird erhalten: Monoformoxymercuri-4-nitro-3-oxybenzaldehyd, $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_6\text{NHg}$, F. 233 — 235° (korr., Zers.), aus $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ abgeschieden als Propionoxymercuri-4-nitro-3-oxybenzaldehyd, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_8\text{NHg}$,

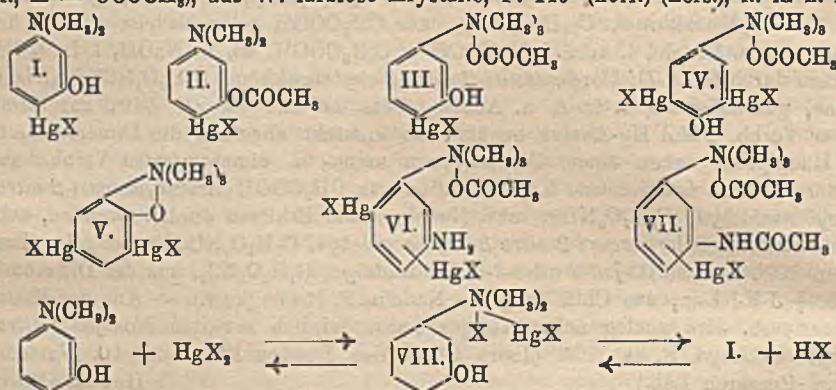
orangerote Nadeln; Lsg. in KOH mit HCl versetzt, gibt *Chlormercuri-4-nitro-3-oxybenzaldehyd*, $C_7H_4O_4NClHg$, gelb, Zers. gegen 187° . — Rk. der Dimercuriverb. gegen Br vgl. oben. — *2,6-Dibrom-4-nitro-3-oxybenzoesäure*, $C_7H_3O_5NBr_2$, durch Oxydation von 2,6-Dibrom-4-nitro-m-kresol mit alkal. $H_2Fe(CN)_6$, F. 209° ; nebenbei entsteht *4,6-Dibrom-2-nitrophenol*, F. $120-121^\circ$. — *2,6-Dijod-4-nitro-3-oxybenzaldehyd*, $C_7H_3O_4NJ_2$, aus Aceton gelbe Nadeln, F. 122° (korr.). — *2,6-Dijod-4-nitro-3-oxybenzoesäure*, $C_7H_3O_5NJ_2$, aus Bzl. gelbe Prismen, F. 249° (Zers., korr.). Der Nachweis der 2,6-Stellung der beiden J-Atome wurde dadurch geführt, daß aus 4-Nitro-m-kresol + J *2,6-Dijod-4-nitro-m-kresol*, $C_7H_3O_5NJ_2$, F. 110° (Zers., korr.) erhalten wurde, woraus durch Oxydation mit alkal. $K_3Fe(CN)_6$ eine mit letztgenannter Dijodoxybenzoesäure (F. 249°) ident. Säure erhalten wurde. — *Monojod-4-nitro-3-oxybenzaldehyd*, $C_7H_4O_4NJ$, aus Chlf. gelbe Nadeln, F. 185° (korr.). — *Oxymercuriacetoxymercuri-2-nitro-3-oxybenzaldehyd*, $C_9H_7O_7NHg_2$. — *Diacetoxymercuri-2-nitro-3-oxybenzaldehyd*, $C_{11}H_9O_8NHg_2$, aus CH_3COOH gelbe Nadeln, unl. in üblichen organ. Mitteln, l. auch in $HCOOH$ u. C_2H_5COOH , wl. in NaOH, l. in KOH, hieraus durch HCl: *Dichlordimercuri-2-nitro-3-oxybenzaldehyd*, $C_7H_3O_4NCl_2Hg_2$, hellgrüne, geatinöse M., l. in A. u. Aceton, Zers. bei 236° (korr.). Wird zur Darst. dieser Verb. 1 Mol Hg-Acetat benützt, so entsteht ebenfalls die Dimercuriverb. als Hauptprod. neben einem Gemisch von mono- u. dimercurierten Verb., aus letzterem durch fraktionierte Krystallisation aus CH_3COOH *Acetoxymercuri-2-nitro-3-oxybenzaldehyd*, $C_9H_7O_8NHg$, mkr. Nadeln, beim Erhitzen dunkel werdend, kein F. bis 300° . — *Chlormercuri-2-nitro-3-oxybenzaldehyd*, $C_7H_4O_4NClHg$, hellgelb, Zers. gegen 207° . — *4,6(2)Dijod-2-nitro-3-oxybenzaldehyd*, $C_7H_3O_4NJ_2$, aus der Dimercuriverb. + J-KJ-Lsg., aus Chlf. hellgelbe Nadeln, F. $154,5^\circ$ (korr.). — Aus der Mono-mercuriverb. wird analog neben voriger wahrscheinlich erhalten *Monojod-2-nitro-3-oxybenzaldehyd*, F. ca. 110° . (Journ. Chem. Soc. London 125. 1049–60. Welcome Chem. Research Lab.)

HABERLAND.

Morris S. Kharasch und Lyman Chalkley jr., *Faktoren, die die Stabilität von Quecksilberverbindungen bedingen, und die Mercurierung substituierter Phenylammoniumsalze*. (Vgl. KHARASCH u. STAVELEY, Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 2961; C. 1924. I. 1514.) Vff. haben Verb. I.–VII. dargestellt u. die Haftfestigkeit des Hg am Kern durch Zugabe von H_2S -Lsg. geprüft. Das Ergebnis ist, daß die NH_2 -Gruppe auf das in o- oder p-Stellung befindliche Hg u. mithin auf das entsprechende H-Atom stärker labilisierend wirkt, als die OH-Gruppe. Bei I. bewirkt H_2S einen sofort auftretenden Nd. von HgS ; bei II. vergehen ungefähr 2 Min. bis zum Auftreten der Schwärzung; die quaternäre Verb. III. reagiert mit H_2S erst nach 12 Min.; IV. u. V. sind gegen H_2S länger als 24 Stdn. beständig; VI. gibt sofort einen Nd., VII. reagiert nach 15 Min. Durch Acetylierung der NH_2 -Gruppe oder B. des quaternären Salzes wird hiernach der Einfluß der NH_2 -Gruppe abgeschwächt. Unter der Annahme, daß die o- oder p-Substitution reversibel ist u. auf Grund der früher von KHARASCH u. JACOBSON (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 1894; C. 1922. I. 1398) gemachten Ausführungen, wonach die B. der Hg-Verb. nach unten stehendem Schema über VIII. zu I. führt, läßt sich für das Verb. der eben genannten Verb. folgende Erklärung geben: die quaternären Salze, ebenso wie die acetylierten NH_2 -Verb., die zu weiterer Salzbildung nicht befähigt sind, verhindern die reversible Umlagerung des o- oder p-ständigen Hg. — Als bemerkenswertes Ergebnis der Arbeit haben Vff. festgestellt, daß beim Behandeln von *m-Oxyphenyltrimethylammoniumacetat* mit Hg-Acetat sich an Stelle der Mercuriacetoxiverb. die Bismurcuriverb. bildet.

Versuche. *Acetoxymercuri-m-dimethylaminophenol*, $C_{10}H_{13}O_3NHg$ (I., X = $OCOCH_3$), aus m-Oxydimethylanilin in A. + wss. Lsg. von Hg-Acetat entsteht gelatinöser Nd., aus dem nach ganz kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad sich

gelbe Krystalle abscheiden; unl. außer in Pyridin, wl. in W., l. in NaOH, diese Lsg. ist kochbeständig; bei mehrtägigem Stehen zers. sich die Verb. unter Abspaltung von Hg; F. 100–110° (Zers.), wobei ein in A. l. blaßroter Farbstoff (gelb fluoreszierend) entsteht — Verb. $C_{18}H_{23}O_4N$, entsteht durch Kochen der beiden Komponenten der vorigen unter Abscheidung von Hg, blaßrot, l. in Säuren mit roter Farbe u. gelber Fluorescenz, färbt Seide; Lsg. in konz. Alkali tiefrot, nicht fluoreszierend, Geruch nach Dimethylanilin; sd. $Na_2S_2O_4$ -Lsg. entfärbt den Farbstoff. — Verb. $C_{11}H_{16}O_2NClHg$, aus I. + CH_3J , Schütteln mit Ag_2O , Neutralisieren mit CH_3COOH , Filtrat mit NaCl versetzen, vom abgeschiedenen roten Pulver filtriert, aus diesem Filtrat genannte Verb. als blaßrote Krystalle, aus sd. W. Blättchen, F. 140–150° (tiefrote Fl.), bei 190° Gasentw. unter B. eines roten fluoreszierenden Farbstoffs. — *Acetoxymercuri-m-dimethylaminophenylacetat*, $C_{12}H_{18}O_4NHg$ (II., X = $OCOCH_3$), aus W. farblose Krystalle, F. 110° (korr.) (Zers.), ll. in h. A.;

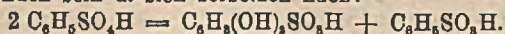
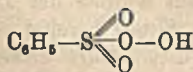


die feste Verb. zers. sich beim Aufbewahren unter Schwärzung; Erwärmen mit NaOH, nach Erkalten Neutralisieren mit CH_3COOH , Zugeben von $(NH_4)_2S$ gibt sofort HgS ; II. in wss. A. mit $(NH_4)_2S$ behandelt, gibt gelben, bald schwarz werdenden Nd. — *Diacetoxymercuriorescindimethyläther*, $C_{11}H_{14}O_6Hg$, aus A. weiße Krystalle, F. 218–220° (korr.), alkoh. Lsg. gibt mit $(NH_4)_2S$ gelben Nd. — *Mercuribis-m-oxyphenyltrimethylammoniumacetat*, $C_9H_{12}O_6N_2Hg = [C_6H_5(OH)(N(CH_3)_3 \cdot OCCOCH_3)]_2Hg$, aus m-Oxytriphenylammoniumjodid nach Schütteln mit Ag_2O u. Hg-Acetat (in W.), Erhitzen auf Wasserbad, bis eine Probe mit $(NH_4)_2S$ einen gelben Nd. gibt; im Vakuum eingedampft, Rückstand in A. gel., nach Filtrieren mit viel Aceton versetzt, warme Lsg. von schwarzen öligen Prodd. filtriert u. erneut Aceton zugegeben; benutztes Aceton muß schwach wasserhaltig sein; farblose Krystalle, die aus schwach wasserhaltigem Aceton sich in der Hydratform abzuschneiden scheinen, denn bei Benutzung trockener Lösungsmm. bilden sich die Krystalle nicht, Zusatz von wenig W. zu solchen Lsgg. gibt Nd., der sich durch mehr W. wieder löst. Weißes Pulver, F. 116–117° (korr.) unter Zers. u. Gasentw., wss. Lsg. zers. sich bei einwöchigem Stehen unter B. eines weißen Nd.; hygroskop., ll. in W. u. A., unl. in Ä. Wss. Lsg. + Na-Stannit scheidet Hg ab, Chloride u. Sulfide geben erst nach Kochen mit W. Ndd. — *Chlormercuri-m-oxyphenyltrimethylammoniumanhydrid*, $C_9H_{11}ONClHg = C_6H_5[N(CH_3)_3]^1 \cdot [O(?)HgCl]^3$, aus vorigem in A. + $HgCl_2$, weiß, unl. in k., wl. in h. W., ll. in verd. CH_3COOH , F. 130–150° unter Zers. unter Purpurfärbung; mit $(NH_4)_2S$ gelber Nd. — *2,6-Diacetoxymercuri-p-oxyphenyltrimethylammoniumacetat*, $C_{15}H_{21}O_7NHg$ (IV.), aus A. + Ä.-Dämpfen Nadeln, F. 155–160° (Zers. u. Gasentw.), ll. in W., h. A., unl. in Bzl. u. Ä., beständig in trockenem Zustand, wss. Lsg. + $(NH_4)_2S$ gibt gelben Nd. — *Chlormercuri-p-oxyphenyltrimethylammoniumacetat*, $C_{11}H_{16}O_2NClHg$, aus den A.-Ä.-Mutter-

laugen des vorigen nach Entfernung des \bar{A} . + NaCl-Lsg., bräunliche Nadeln, Zers. bei 155–160° unter Blaugrünfärbung u. Gasentw., wl. in W., l. in Pyridin. — *Dichlormercuri-o-oxypheyltrimethylammoniumanhydrid*, $C_6H_{11}ONCl_2Hg_2$ (V., X = Cl), aus W. F. 200–210° unter Violettfärbung, 5–10° höher erhitzt ziegelrot, Zers. unter Gasentw. Aus dem Filtrat der Reaktionslg. von V. wurde nach Zugabe von KJ eine Verb. isoliert, scheinbar $[C_6H_4N(CH_3)_3O]_2HJ$, Zers. bei 240°. — *m-Aminophenyltrimethylammoniumchloridhydrochlorid*, $C_6H_7N_2Cl_2$, durch Erhitzen von m-Nitroanilinhydrobromid mit CH_3OH wird das NH_4 -Salz dargestellt, schwach braune Krystalle, mit Sn + HCl reduziert, mit Ag_2O geschüttelt, mit HCl angesäuert; hellgelbe Nadeln, zerfließlich, ll. in W., wl. in A., unl. in \bar{A} , Zers. bei 190–200°. — *Dichlormercuri-m-aminophenyltrimethylammoniumacetat*, $C_{11}H_{16}O_2N_2Hg_2Cl_2 = C_6H_4(NH_2)[N(CH_3)_3COCH_3]_2Hg_2Cl_2$ (VI.), aus sd. W. hellbraune Krystalle, Zers. bei ca. 200°, wl. in W., wss. Lsg. + $(NH_4)_2S$ gibt sofort schwarzen Nd. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 1211–23. Chicago, Univ., u. Otho Sprague Memorial Inst.)

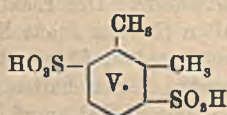
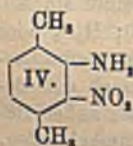
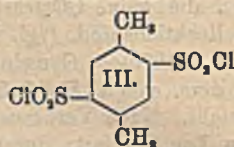
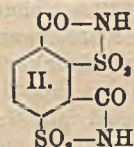
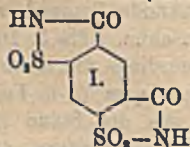
HABERLAND.

Fr. Fichter, *Das Auftreten von Peroxyden und Persäuren bei der elektrochemischen Oxydation organischer Verbindungen*. Vf. gibt einen Überblick über die hauptsächlich von ihm u. seinen Schülern festgestellten Tatsachen, die darlegen, daß die elektrochem. Zers. organ. Säuren (Kolbesche Synthese von KW-stoffen) darauf beruht, daß an der Pt-Anode zunächst ein *Peroxyd* gebildet wird. Solche Peroxydbildung ist jedoch nur bei den Säureresten möglich, deren KW-stoffradikal gegen O_2 genügend beständig ist, u. da es nur wenige Radikale gibt, die dieser Forderung entsprechen, erklärt sich hieraus die wenig weitreichende Anwendbarkeit der Kolbeschen Synthese, die sich hauptsächlich auf gesätt. aliphat. Mono- u. Dicarbonsäuren erstreckt. — Die B. von *Alkoholen, Estern u. Olefinen* bei der elektrochem. Zers. aliphat. Säuren erklärt sich daraus, daß außer Peroxyden auch *Persäuren* gebildet werden. Diese Persäuren geben bei der Zers. außer CO_2 , auch Alkohole, die z. T. unbeständig sind u. unter Abspaltung von W. in Olefine zerfallen; die beständigen Alkohole bilden mit der Säure Ester. — Auch organ. Verb., die keine $COOH$ -Gruppe enthalten, bilden an der Anode Peroxyde als erstes Reaktionsprod. (vgl. FICHTER u. ROTHENBERGER, Helv. chim. Acta 5. 166; C. 1922. I. 1070). — Gemeinsam mit Ernst Stocker hat Vf. neuerdings die elektrochem. Zers. von $C_6H_5SO_3H$ an Pt-Anoden bei 0,04 Amp. pro qcm (2-n. Lsg.) untersucht. Nach Verbrauch von 4 Farad pro Mol. wurden aus der braun gefärbten Lsg. isoliert: durch Extraktion mit \bar{A} . *Benzochinon* u. *Fumar säure*, aus dem Rückstand H_2SO_4 u. *Brenzcatechinsulfonsäure*. Der Elektrolyt zeigte am Anfang der Rk. stark oxydierende Eigenschaften (B. von J aus KJ-Lsg.); H_2O_2 oder O_3 konnten in der Lsg. nicht nachgewiesen werden; Chinon kam als Oxydationsmittel nicht in Betracht, da die oxydierenden Eigenschaften auch nach der Behandlung mit \bar{A} . vorhanden waren; die B. von $H_2S_2O_8$ muß ebenfalls außer Betracht bleiben, da die Reaktionsbedingungen ihre reichlichere B. ausschließen. Die Substanz verlor ihre oxydierende Kraft schneller als Lsgg. von Chinon oder $H_2S_2O_8$. Auf Grund der Arbeiten von TONOLI (Chem.-Ztg. 36. 939 [1912]), der bei hohen Stromdichten aus $C_6H_5SO_3H$ Phenol u. H_2SO_4 erhielt, wurde vermutet, daß sich bei dieser Rk. eine *Persäure* nebenstehender Formel als Zwischenprod. bildet. Es wurde versucht, diese Persäure zu synthetisieren aus $(C_6H_5SO_3)_2O$ u. H_2O_2 . Die Heftigkeit der Rk. kann durch Zugabe von Eg. gemildert werden, es findet dann nur Aufkochen statt, u. aus der Lsg. erhält man durch Zugabe von W. *Brenzcatechinsulfonsäure*; es muß also die Persäure auch bei der Elektrolyse entstanden sein u. sich zersetzen nach:



Die als Zwischenprod. zu vermutende p-Phenolsulfonsäure, die bisher noch nicht festgestellt werden konnte, wird vermutlich durch die Persäure gleich zu Brenzcatechinsulfonsäure oxydiert. (Trans. Amer. Electr. Soc. 45. 23 Seiten. Basel, Univ.; Sep.)
HABERLAND.

A. F. Holleman und H. J. Choufoer, *Über Disaccharine*. (Vorläufige Mitteilung.) (Vgl. HOLLEMAN, Rec. trav. chim. Pays-Bas 42. 839; C. 1924. I. 2516.) Disaccharine aus m-Xylol. Das *Disulfochlorid* von WISCHIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23. 3113), F. 129°, wird direkt aus dem Xylol mit einem großen Überschuß von Chlorsulfonsäure erhalten. Daraus entsteht das *Diamid* leicht durch Zutropfen von alkoh. NH_3 zur Bzl.-Lsg., Auswaschen mit wenig W. u. Krystallisieren aus viel W., F. 249°. Oxydation liefert ein *Diimid*, als *Disaccharin* bezeichnet, dem nach der Identität mit dem durch die folgende Synthese erhaltenen (vgl. auch POLLAK u. LUSTIG, LIEBIGS Ann. 433. 191; C. 1924. I. 166) die Konst. I. zukommt, während auf Grund von Angaben WISCHINS über den Übergang des obigen Disulfochlorids in 2,4-Dichlor-1,3 xylol Konst. II. erwartet war. 6-Nitro-1,3-xylol wurde mit rauchender Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temp. behandelt, die entstandene 4-Sulfosäure über das wl. Ba-Salz in das Na-Salz (Nadeln) verwandelt, dieses mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ reduziert, das Na-Salz der entstandenen, wl. Aminosulfosäure mit der äquivalenten Menge NaNO_2 versetzt u. zur Lsg. sehr langsam bei 0° HCl gegeben, die Diazoniumlsg. mit Na_2S behandelt u. die entstandene Mercaptosulfosäure zur Disulfosäure mit KMnO_4 bei niedriger Temp. oxydiert u. durch PCl_5 in das *Disulfochlorid* (Krystalle aus Chlf., F. 129°) übergeführt. Dieses gab mit alkoh. NH_3 das Diamid, u. aus ihm entstand mit KMnO_4 das obige Disaccharin vom F. 268–270°. (Diese Verbb. sind meist, wie Vf. nachträglich fanden, ähnlich schon von PFANNENSTILL, Dissertation, Lund 1894, dargestellt.) — Danach bleibt das Disaccharin II. noch herzustellen. Es wurde gefunden, daß 1,3-Xylol-2-sulfosäure bei weiterer Sulfurierung hauptsächlich wieder unter Gruppenverschiebung 4,6-Disulfosäure liefert, daneben aber eine andere, deren Chlorid ölig ist u. die Vf. für die 2'4-Disulfosäure hält. Das daraus hergestellte Amid hat F. 220°.



Disaccharine aus p-Xylol.

2-Amino-1,4-xylol-5-sulfosäure wurde durch Nitrieren von p-Xylol, Red. mit Eisenfeile u. Sulfurierung dargestellt, die entstandene Aminosulfosäure in analoger Weise wie oben in das Disulfochlorid (III.) über-

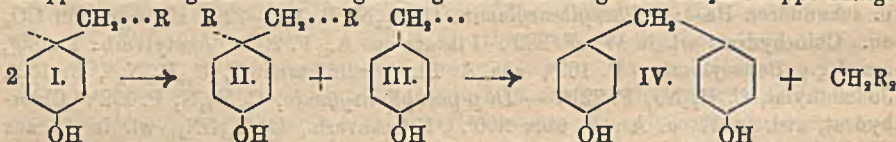
geführt. Es scheint ident. mit dem vom F. 162° zu sein, das nach PFANNENSTILL u. POLLAK u. LUSTIG bei direkter Sulfurierung von p-Xylol mit Chlorsulfonsäure neben dem 2,6-Disulfochlorid in kleiner Menge entsteht. Daraus wurden das *Disulfamid* (F. 310°, unl. in sd. W.) u. das *Disaccharin* (F. 320°, bitter) bereitet. — Zur Bereitung eines weiteren Disaccharins soll 1,4-Xylol-2,3 disulfosäure dienen. Zu deren Gewinnung wurde bisher durch starke Nitrierung von p-Xylol neben 2,5-Dinitroverb. gewonnenes 2,3-Dinitro-1,4-xylol durch partielle Red. in 2 isomere Nitroxylidine übergeführt, von denen eins, vermutlich IV., in Säure swl. ist.

Disaccharin aus o-Xylol. 3-Amino-1,2-xylidin wurde sulfoniert, dann analog den früheren Aminosulfosäuren in eine Disulfosäure übergeführt, deren

Konst. Vff. als V. ansehen. Deren Chlorid gab bei Einleiten von gasförmigem NH_3 in die Bzl.-Lsg. das *Diamid* (Krystalle aus A., F. 251°), dieses mit KMnO_4 das vermutliche *Dimid* (F. 275–280°, bitter). (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 33. 307–14. Amsterdam. 'sGravenhage.) SPIEGEL.

K. v. Auwers, *Zur Frage nach der Valenzbeanspruchung organischer Radikale.*

Die bisher benutzten Methoden zur Ermittlung der relativen Valenzbeanspruchung organ. Radikale verwenden zum Teil die ungleiche Haftfestigkeit der einzelnen Radikale als Maß ihres Affinitätsverbrauchs. So hat v. BRAUN die Haftfestigkeit gewisser Aryle indirekt aus dem Verb. der betreffenden Arylmethylradikale abgeleitet, indem er annahm, daß jede Verstärkung oder Verminderung der Valenzbeanspruchung des Phenyls die Haftfestigkeit des zugehörigen Benzylradikals in umgekehrtem Sinne beeinflußt. Hiergegen erheben sich aber Bedenken. In den außerordentlich reaktionsfähigen *o* u. *p*-Oxybenzylbromiden müßte dementsprechend das substituierte C_6H_5 besonders viel Affinität vom C der Seitenkette beanspruchen, u. die Seitenkette müßte besonders fest am Kern haften. Dem widerspricht aber die für die Pseudophenole u. verwandte Verb. geradezu typ. leichte Abspaltbarkeit der Seitenkette vom Kern. Steigende Valenzbeanspruchung eines Radikals muß also keineswegs immer festere Haftung der mit ihm verbundenen Atome oder Gruppen zur Folge haben. Vf. gibt folgende Erklärung: Die CH_2R -Gruppe sättigt



nur einen Teil der freien Valenz des betreffenden Kern-C-Atoms. Der Affinitätsüberschuß (I.) zieht das locker gebundene R eines zweiten Mol. (III.) an sich (II.). Das Zwischenprod. (II.) muß einen Teil seiner Bestandteile (CH_2R) abspalten, um dann unter Verkettung des freien Radikals (III.) eine existenzfähige Verb. (IV.) zu bilden. Ähnlich erklärt sich die leichte Kondensierbarkeit eines Phenolbromids mit Dimethylanilin. Die Natur des R spielt hierbei eine große Rolle, doch ist nicht der elektrochem. Charakter von R entscheidend, während ein Zusammenhang mit dem Dissoziationsvermögen von HR unverkennbar ist. Vielleicht sind neben der Valenzbeanspruchung auch sterische Momente u. Ionisationserscheinungen von Einfluß auf die Haftfestigkeit von Radikalen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1051–56. Marburg, Univ.)

POSNER.

Julius v. Braun und Hans Engel, *Haftfestigkeit organischer Reste.* II. Mitteilung. (I. vgl. v. BRAUN u. MOLDAENKE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 2165; C. 1923. III. 1521). Die Festigkeit, mit welcher das Allyl an N gebunden wird, erleidet durch Ersatz des endständigen H-Atoms durch den C_6H_5 -Rest eine noch größere Einbuße, als wenn der H durch den CH_3 -Rest ersetzt wird, u. ebenso nimmt die Haftfestigkeit des Benzylrestes an N successive ab, wenn der p-ständige H im Bzl.-Kern durch CH_3 , C_2H_5 - u. C_6H_5 - substituiert wird. Ganz im Einklang damit verhält es sich mit der Bindungsfestigkeit des Cl, die vom Benzylchlorid ab über das p-Methyl-, dann p-Äthylbenzylchlorid bis zum p-Phenylbenzylchlorid immer mehr abnimmt, während für $\text{H} \rightarrow \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 \dots \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5$ diese Reihenfolge der Haftfestigkeiten am N gilt. — Bezüglich der Frage, ob die Verschiebungen in den Haftfestigkeiten der mit weiteren Resten beladenen Allyl- u. Benzylreihe gleichmäßig erfolgen oder nicht, konnte festgestellt werden, daß sie sich in auffallend verschiedenen Abstufungen ändern; die Methylierung vermindert die Haftfestigkeit des Benzyls, das an sich fester als Allyl vom N gebunden wird, mehr als die Methylierung, ja selbst mehr als die Phenylierung den Allylrest lockert; der Benzyl-

rost erscheint als der weit empfindlichere. — Die Verss. zeigen, daß man sich, um zu gewissen, direkt nicht darstellbaren sekundären Aminen zu gelangen, zweckmäßig nicht wie bisher der tertiären allyl- oder benzylhaltigen Basen zu bedienen hat, sondern richtiger die p-allyl- oder p-phenylbenzylierten wählen wird, bei denen eine glattere Ablösung von N zu erwarten ist. — Die relative Haftfestigkeit der Reste an Halogen wurde geprüft, indem bei den ihnen entsprechenden Cl-Verbb. unter gleichen Bedingungen der Grad ihrer Umsetzung mit Na-Äthylat gemessen ward, u. zweitens wurde ihre relative Haftfestigkeit am N untersucht, indem tertiäre Basen $\text{CH}_2\text{NR}_1\text{R}_2$ synthetisiert wurden, in denen als R_1 u. R_2 paarweise je 2 Reste untereinander kombiniert u. derjenige Rest ermittelt wurde, der sich mit BrCN ablösen ließ.

Verss. *p*-Äthylbenzaldehyd, aus Äthylbenzol, Bzl., AlCl_3 , CuCl , CO u. HCl ; Kp._{10} 109—110°. Gibt mit konz. KOH *p*-Äthylbenzoesäure u. *p*-Äthylbenzylalkohol, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}$, Kp._9 115—117°. Der Alkohol gibt mit konz. HCl das *p*-Äthylbenzylchlorid, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{Cl}$, Kp._{11} 81—82°. — *p*-Phenylbenzaldehyd gibt beim Vermischen mit Chlf. *p*-Phenylbenzoesäure u. *p*-Phenylbenzylalkohol, $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}$; F. 101—102°; ll. in organ. Fl.; Kp._{11} 183—184°; färbt sich mit konz. H_2SO_4 blaugrün; die Färbung verschwindet auf Zusatz von viel W . — *p*-Cyanoldiphenyl gibt bei der katalyt. Red. mit Nickelkatalysator bei 100° in ca. 30%ig. Dekalinlg. ein Gemisch der primären u. sekundären Base: *p*-Phenylbenzylamin, $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}$, F. 127—128°, zieht schnell CO_2 an. Chlorhydrat: wl. in W ., F. 282°. Pikrat: aus A ., F. 205°. Acetylverb.: F. 180°, aus Lg. ; Benzoylverb.: F. 162°, aus A . Phenylsulfoharnstoff, $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}$, F. 150°, Jodmethylat, $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{NJ}$, F. 221°. — *Di-p*-phenylbenzylamin, $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{N}$, F. 132°. Chlorhydrat, swl. in W . u. A .; F. über 300°. Nitrosoverb., $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{ON}$, wl. in A ., aus Chlf., F. 170°. — Das salzsaure *p*-Phenylbenzylamin gibt mit NaNO_2 Phenylbenzylalkohol. Gibt mit HCl bei 100° im Rohr *p*-Phenylbenzylchlorid, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{Cl}$, F. 68°. — Benzalmethylamin gibt bei der katalyt. Ni-Red. *Methylbenzylamin*. Gibt (2 Mol.) mit *p*-Methylbenzylchlorid (1 Mol.) *Benzyl-p-methylbenzylmethylamin*, $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$, Kp._{11} 160°; Jodmethylat, aus A ., F. 190°. — *Benzyl-p-phenylbenzylmethylamin*, $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}$, Kp._9 190—192°, F. 44°. Chlorhydrat, zwl. in W .; Pikrat, F. 146°; Jodmethylat, $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{NJ}$, F. 162°. — *p*-Methylbenzylmethylamin, $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}$, B. aus der aus *p*-Tolylaldehyd u. $\text{CH}_3\cdot\text{NH}_2$ sich bildenden Verb. $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N} = \text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}:\text{N}\cdot\text{CH}_3$, Kp._{11} 83°, mit Na u. A ., Chlorhydrat, aus A ., F. 174°. Pikrat, ll. in A ., F. 145°. — *p*-Methylbenzyl-*p*-äthylbenzylmethylamin, $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{N}$ Kp._9 181°. — *p*-Methylbenzyl-*p*-phenylbenzylmethylamin, $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{N}$: Kp._{18} 253—255°. — *p*-Methylbenzylbutenylmethylamin, $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{N}$: Kp._{11} 116—118°. — *p*-Methylbenzylcinnamylmethylamin, $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{N}$: Kp._{12} 218—220°. — *p*-Äthylbenzylmethylamin, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}$, aus Äthylbenzylchlorid mit 6 Mol. benzol. $\text{CH}_3\cdot\text{NH}_2$ bei 100; Kp._{10} 105°. Gibt mit *p*-Phenylbenzylchlorid Verb. $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{N} = \text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2)\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, Kp._{11} 255—257°; $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{NCl}$: F. 205°. — Phenylbenzaldehyd gibt mit ws. $\text{CH}_3\cdot\text{NH}_2$ Verb. $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N} = \text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}:\text{NCH}_3$; F. 51°. Gibt mit Na *Phenylbenzylmethylamin*, $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}$, Kp._{11} 173—174°. — Gibt mit Cinnamylbromid neben einer in A . unl. quartären Verb. Verb. $\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{N} = \text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2)\cdot\text{CH}_2\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$; Kp._{10} 220°. $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{NCl}$: ll. in W . u. A ., F. 224°. — *Cinnamylmethylamin*, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}$, aus Cinnamylbromid mit 6 Mol. benzol. CH_3NH_2 bei 100°; Kp._{13} 110—112°. — Gibt (2 Mol.) mit 1 Mol. Allylbromid *Cinnamylallylmethylamin*, $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}$, Kp._{11} 166—168°, mit Crotonylbromid. *Cinnamylcrotonylmethylamin*, $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{N}$, Kp._{10} 180—182°.

Bei der Spaltung der tertiären Basen mit BrCN entsteht eine aus Base u. abgespaltetem Bromid gebildete quartäre Verb. (A), nach dem Versetzen mit $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ das Vereinigungsprod. des bei der Spaltung entstandenen Bromids mit $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ (B) u. das neben dem Bromid gebildete Cyanamid (C). — Cinnamylcrotonylmethylamin gibt so A: Verb. $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{NBr}$, F. 79°, B: nur in sehr geringer Menge

u. C: *Crotonylmethylcyanamid*, $C_6H_{10}N_2$, Kp.₅₅ 92—93°. — Cinnamylallylmethylamin gibt eine ölige Verb. A, die in das Salz $C_{14}H_{22}N_2Cl_6Pt$, F. 85°, übergeführt wurde, B: *Cinnamyltrimethylammoniumbromid*, F. 165° u. C: *Methylallylcyanamid*, $C_6H_8N_2$, Kp. 150°. — Benzyl-*p*-methylbenzylmethylamin gibt A: Verb. $C_{21}H_{30}NBr$, aus A.-Ä., F. 184°, B: Verb. $C_{11}H_{18}NBr$, F. 170—175° u. C: *Benzylmethylcyanamid*, $C_6H_{10}N_2$, Kp.₁₂ 139—142°. — *p*-Methylbenzyl-*p*-äthylbenzylmethylamin gibt A: Verb. $C_{11}H_{18}NBr$, F. 168°, B: eine sehr zerfließliche Verb., die als Pt-Salz $C_{21}H_{30}N_2Cl_6Pt$, F. 216° isoliert wurde, u. C: wurde nicht analysiert. — Verb. $C_{23}H_{36}N$ (s. o.) gibt A: ölig, B: *Phenylbenzyltrimethylammoniumbromid*, $C_{18}H_{20}NBr$, F. 200° u. C: Verb. $C_{11}H_{14}N_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_4N(CH_3)CN$. — Benzylphenylbenzylmethylamin lieferte A in ölicher Form, B: Phenylbenzyltrimethylammoniumbromid u. C: *Benzylmethylcyanamid*, $C_6H_{10}N_2$. — *p*-Methylbenzyl-*p*-phenylbenzylmethylamin gab A: ölig, B: Phenylbenzyltrimethylammoniumbromid, C: ein Br-haltiger Stoff, F. etwas über 70°, indem zweifellos unter dem Einfluß von BrCN das primär gebildete Methylbenzylmethylcyanamid weiter angegriffen wird. — Reines, zum Vergleich aus *p*-Methylbenzylmethylamin dargestelltes Cyanamid $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2N(CH_3)CN$ ist fl., Kp.₁₀ 140—142°. — Methylbenzylcinnamylmethylamin gibt A: wenig u. ölig, B: *Methylbenzyltrimethylammoniumbromid*, $C_{11}H_{18}NBr$, F. 194° u. C: *Cinnamylmethylcyanamid*, $C_{11}H_{18}N_2$. — *p*-Methylbenzylbutenylmethylamin gibt A: ölig, B: Verb. $C_{11}H_{18}NBr$ (s. o.), F. 184° u. C: *Crotonylmethylcyanamid*, $C_6H_{10}N_2$, Kp.₄₅ 80—85°. — Verb. $C_{23}H_{36}N$ (s. o.) gibt A: ölig, B: Verb. $C_{16}H_{30}NBr$, F. 198° u. C: *Cinnamylmethylcyanamid*, $C_{11}H_{18}N_2$. — Die Einw. von Natriumäthylat auf Benzylchlorid u. die *p*-substituierten Benzylchloride, deren Einzelheiten aus dem Original zu ersehen sind, zeigen deutlich, wie sehr die Beweglichkeit des Cl vom Benzyl- bis zum Phenylbenzylchlorid zunimmt, u. es ist besonders charakteristisch, wie groß der Sprung vom Äthylbenzyl- zum Phenylbenzylchlorid ist. (LIEBIGS Ann. 436. 299—320. Frankfurt a. M., Univ.) BUSCH.

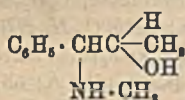
W. Dullière, *Über einige γ -Monochlorderivate von Äthern des Propylalkohols*. (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 1647; C. 1924. I. 413.) Die l. c. beschriebenen Äther der allgemeinen Formel $C_nH_{2n+1} \cdot O \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Cl$ reagieren mit $RMgBr$ (R aliphatisch oder aromatisch), indem das α -ständige Cl durch R ersetzt wird. Die Äther, bei denen R aromatisch ist, sind viscos, durchdringend riechende, farblose Öle, unter vermindertem Druck unter teilweiser Zers. destillierbar; die aliphatischen Derivate haben ebenfalls starken Geruch, sie sind ohne Zers. im Vakuum destillierbar. Alle sind unl. in W., ll. in organ. Mitteln, leicht entflammbar und brennen mit rußender Flamme; gegen verd. NaOH beständig; durch $AgNO_3$ nur langsam angegriffen, um so leichter, je schwerer das Mol ist.

Versuche. *Methyl- α -phenyl- γ -chlorpropyläther*, aus Methyl α, γ -dichlorpropyläther + C_6H_5MgBr , Kp.₁₂ 110°, D.²⁰ 1,097, $n_D^{20} = 1,52219$. — *Äthyl- α -phenyl- γ -chlorpropyläther*, Kp.₁₁ 120°, D.²⁰ 1,066, $n_D^{20} = 1,51502$. — *Propyl- α -phenyl- γ -chlorpropyläther*, Kp.₁₂ 130°, D.²⁰ 1,044, $n_D^{20} = 1,50492$. — *Isobutyl- α -phenyl- γ -chlorpropyläther*, Kp.₁₁ 137°, D.²⁰ 1,024, $n_D^{20} = 1,50118$. — *Isoamyl- α -phenyl- γ -chlorpropyläther*, Kp.₁₂ 145°, D.²⁰ 1,019, $n_D^{20} = 1,50212$. — *Methyl- α -benzylpropyläther*; dieses Cl-freie Prod. wurde erhalten bei Einw. von $C_6H_5CH_2MgBr$ auf den Methylchlorpropyläther; Kp.₁₂ 130°, aus h. A. Nadelchen, anisartig riechend, F. 34°, l. in organ. Mitteln u. C_6H_5OH ; D.⁷⁴ 0,983, $n_D^{74} = 1,54998$. — *Methyl- α -methyl- γ -chlorpropyläther*, Kp.₁₀ 35°. — *Methyl- α -äthyl- γ -chlorpropyläther*, Kp.₁₀ 40°, D.²² 0,964, $n_D^{22} = 1,42501$, Kp.₇₆₀ 147°. — *Äthyl- α -methyl- γ -chlorpropyläther*, Kpp. wie vorige, D.²² 0,971, $n_D^{22} = 1,42751$. — *Methyl- α -propyl- γ -chlorpropyläther*, Kp.₁₁ 47°, D.²⁰ 0,951, $n_D^{20} = 1,43096$. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 35. 584—90. Louvain, Univ.)

HABERLAND.

Ernest Fourneau und Seizo Kanao, *Über die Synthese des Ephedrins*. (Vgl. FOURNEAU u. PUYAL, Anales soc. espanola Fis. Quim. 20. 394; C. 1924. I. 1363.)

Vf. stellen fest, daß die l. c. beschriebene Base, dargestellt durch Einw. von HOBr auf $C_6H_5HC:CHCH_3$ u. Umsetzen mit CH_3NH_2 , mit einer schon früher von EMDE u. RUNNE (Arch. der Pharm. 249. 368; C. 1911. II. 754) durch Einw. von CH_3NH_2 auf $C_6H_5CHBrCOCH_3$ u. Red. erhaltenen Verb. übereinstimmt, die nebenstehende



Konst. hat. Die Einw. von HOBr auf $C_6H_5CH:CHCH_3$ führt nicht, wie früher angenommen, zu $C_6H_5 \cdot CHO \cdot CHBr \cdot CH_3$, sondern zu $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHO \cdot CH_3$. — Bezüglich des Identitätsnachweises der von EBERHARD (Arch. der Pharm. 253. 66; C. 1915. II. 28) aus Phenylbromäthylketon + CH_3NH_2 u. Red. erhaltenen Base mit dem von SPÄTH u. GÖHRING (Monatshefte f. Chemie 41. 319; C. 1921. I. 241) dargestellten *racem. ψ -Ephedrin* vgl. FOURNEAU u. PUYAL (l. c.). Das nach dem Verf. von EBERHARD dargestellte *Methylaminopropiophenon* gab bei der Red. eine kristallisierte Base mit F. 117°, aus W. Nadeln; Jodmethylat F. 205°, Chlorhydrat F. 181°. Die Spaltung in die opt.-akt. Formen soll versucht werden. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 35. 614 bis 625. Paris, Inst. Pasteur.)

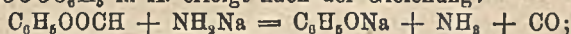
HABERLAND.

Robert Charles Menzies und Edward Manwaring Wilkins, *Anwendung von Thalliumverbindungen in der organischen Chemie*. Teil I. *Thallohydroxyd*. Lsgg. von $TlOH$, dargestellt aus $Tl_2SO_4 + Ba(OH)_2$, eignen sich ihrer stark alkal. Eigenschaften wegen gut zur Titration von organ. Säuren (Phenolphthalein als Indicator). Auch zur Charakterisierung der Säuren sind sie besser verwendbar als die Alkalisalze, da die Thallosalze gut kristallisieren. Dargestellt wurden folgende Verbb.: *Isatinsäures Tl*, $C_8H_6O_2NTl$, gelbe Nadeln, Zers. bei 148°. — *Tl-Salz des Salicylaldehyds*, $C_7H_6O_2Tl$, gelbe Nadeln, F. 186° (Zers.) aus A., worin wl. — *Valeriansäures Tl*, $C_8H_{10}O_2Tl$ (vgl. KUHLMANN, LIEBIGS Ann. 126. 78 [1863]), aus Bzl. F. 145 bis 147°, ll. in W., A., Amylalkohol, wl. in sd. Ä., PAe., k. Bzl. — *Palmitinsäures Tl*, $C_{16}H_{32}O_2Tl$, aus A. federartige Aggregate, Erweichen bei 116–118°, F. 170° jedoch nicht vollständig fl., l. in b. A., unl. in Ä., l. in W., diese Lsg. opalisiert beim Verdünnen; die w. Lsg. schäumt beim Schütteln. — *Ölsäures Tl*, $C_{18}H_{34}O_2Tl$, aus Ä. weiße Nadeln, weich u. biegsam, beim Trocknen zu seifenähnlicher M. werdend; wss. w. Lsg. gibt beim Schütteln Schaum, der beim Erkalten (im Gegensatz zu voriger) nicht verschwindet. — *Adipinsäures Tl*, $C_8H_{14}O_4Tl_2$, aus Äthylenglykol + Butylalkohol kristallin. Blättchen. — *Neutrales pimelinsäures Tl*, $C_7H_{10}O_4Tl_2$, aus sd. Amylalkohol Nadeln, l. in W., unl. in A.; *säures pimelinsäures Tl*, $C_7H_{11}O_4Tl$, aus Amylalkohol Prismen, F. 137–140° (aus Butylalkohol). — *Tl-Salz des Acetondicarbonsäureesters*, $C_6H_{10}O_8Tl$, aus A. F. 125° (Zers.), ll. in C_2H_5J oder CH_3J , aus diesen Lsgg. bei längerem Stehen oder beim Kp. Abscheidung von TlJ . — Konz. wss. Lsgg. von *Fructose*, *Glucose* u. *Xylose* geben mit 1,5-n. $TlOH$ -Lsg. gelbe Ndd., die beim Erhitzen rötlich-gelb u. schließlich dunkel werden, bisweilen bildet sich ein Tl -Spiegel. Mit 0,453-n. $TlOH$ geben *Fructose* u. *Glucose* keine Ndd., beim Erhitzen werden jedoch dieselben Farbänderungen der Lsg. wie vorher beobachtet, ebenfalls der Tl -Spiegel. *Rohrzucker* u. *Mannit* können mit 10%ig. $TlOH$ -Lsgg., ohne Veränderung zu erleiden (höchstens schwachgelbe Färbung), gekocht werden, Hydrolyse des Rohrzuckers durch H_2SO_4 gibt jedoch einen Spiegel; Zusatz von NH_4OH oder $NaOH$ befördert die Spiegelbildung. Diese Spiegel können durch sd. Leitungsw. entfernt werden, sind jedoch in k. dest. W. lange haltbar. *Tetramethyl- γ -fructose* + $TlOH$ gibt in der Kälte Braunfärbung u. geringen dunklen Nd., der beim Erhitzen gel. wird, gleichzeitig färbt sich die Lsg. dunkler, ein Spiegel entsteht nicht. (Journ. Chem. Soc. London 125. 1148–52. Bristol u. St. Andrews, Univv.)

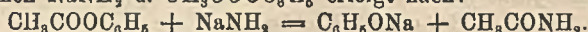
HABERLAND.

Ramart und A. Haller, *Synthesen mittels Natriumamid. Darstellung der Benzylester und der entsprechenden Säuren von α -Alkylphenyllessigsäuren*. (Vgl.

BAMART, C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 396; C. 1924. I. 2779.) Die Einw. von NaNH_2 auf HCOOC_6H_5 in Ä. erfolgt nach der Gleichung:



die Rk. zwischen NaNH_2 u. $\text{CH}_3\text{COOC}_6\text{H}_5$ erfolgt nach:



Mit dem *Benzylester der Isobuttersäure* erfolgt unter B. von NH_3 Amidierung; wird das entstandene Reaktionsprod. (weißer Nd.) mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ in Xylollsg. erwärmt u. die Lsg. mit W. behandelt, so erhält man *N-Benzylisobutyramid*, weiße Nadeln, aus PAe. F. 91°, Kp_{16} 167°; aus der Xylol-Mutterlauge erhält man bei Kp_{16} 162 bis 165° ein Gemisch, dessen Zus. auf *Dibenzyl* u. *Benzylester der Benzyläthyl-essigsäure* deutet; es gibt beim Behandeln mit NaNH_2 in sd. Benzollsg. nach Zufügen von W. eine Verb., die vielleicht als *Benzyläthylacetamid* angesprochen werden kann, F. 65–66°. — Mit dem $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ -Ester der *Phenyl-essigsäure* + NaNH_2 in Bzl. bei gewöhnlicher Temp. findet allmählich Erwärmung u. B. von NH_3 statt, Zugabe von $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ zur Reaktionslg. führt zu *Phenylacetamid*, F. 154–155° und *N-Benzylphenylacetamid*; findet die Rk. bei 0° statt, so tritt Substitution des α -ständigen H ein, es bildet sich $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHNaC} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{OC}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$, bezw. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH: C} \begin{smallmatrix} \text{ONa} \\ \diagup \\ \text{OC}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$, neben NH_3 . Wird nach beendeter NH_3 -Entw. CH_3J zugegeben und das Prod. mit W. zersetzt, so erhält man den *Benzylester der Phenylmethyl-essigsäure*, hieraus die freie Säure Kp_{15} 148°. — Mit Allylbromid entsteht analog der *Phenylallyl-essigsäurebenzylester*, Kp_{26} 210–212°, freie Säure Kp_{12} 130–135°. — Mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ bildet sich *Benzylphenyl-essigsäurebenzylester*, gelbliches Öl, Kp_{18} 250–255°; freie Säure aus Ä. + PAe. rechteckige Tafeln, F. 91–92°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 1583–87.)

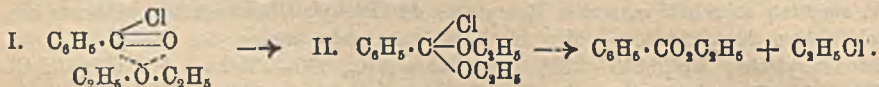
HABERLAND.

H. P. Kaufmann und M. Thomas, *Über substituierte Salicylsäuren*. (IV. Mitteilung). (III. vgl. KAUFMANN u. VOSZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 2508; C. 1924. I. 310.) *Glycylsalicylsäure*, aus Chloracetylsalicylsäure (vgl. HAHN u. LOOS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 51. 1436; C. 1918. II. 808) u. alkoh. NH_3 in Ggw. von Naturkupfer C. *Chlorhydrat*, $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_4\text{N} \cdot \text{HCl}$, Krystalle, F. 70°, l. in W. *NH₄-Salz*, $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2$, aus der ausgeätherten wss. Lsg. von Darst. des Chlorhydrats nach Lösen in A. u. Ausfällen von NH_4Cl durch Ä.; Krystalle, süß schmeckend, ll. in W., etwas weniger l. in A., bei Aufbewahren nach einiger Zeit zers. Ester dieser Säure werden durch Einw. von Glykokollchlorid auf K-Salze der Salicylsäureester erhalten: *Glycylsalicylsäuremethylester*, Nadelchen (aus h. CH_3OH), F. 195° (Zers.), l. in W. u. den meisten organ. Lösungsm., durch h. W., Säuren oder Alkalien gespalten. — *Hippurysalicylsäure*, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}$, aus Hippurylchlorid u. Na-Salicylat in Bzl., warzenförmige Krystallgruppen, F. 119°, unl. in k. W., bei Erwärmen damit gespalten. *Phenylester*, $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N}$, entsprechend aus Salokkalium, F. 45°, gut l. in indifferenten Lösungsm., schon von k. W. stark angegriffen. (Arch. der Pharm. 262. 117–19. Jena, Univ.)

SPIEGEL.

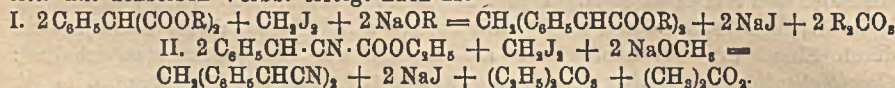
H. P. Kaufmann und C. Fuchs, *Die Einwirkung von Metallen auf Säurechloride bei Gegenwart von Äther*. Im Gegensatz zur Grignardschen Rk. ist die Umsetzung von Säurechloriden u. Metallen bei Ggw. von Ä. noch wenig geklärt. Im Anschlusse an die Unters. von KAUFMANN (vgl. K. u. VOSZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 2508; C. 1924. I. 310) wurde geprüft, ob dabei Metall-Säurechlorid-Zwischenprodd. isoliert werden könnten. *Benzoylchlorid* reagierte nur mit Zn, wobei große Oberfläche günstig ist, chem. Reinheit nicht erforderlich. Als Prodd. wurden festgestellt $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, eine *Komplexverb.* [$\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$] Cl_2 , Nadeln, durch W. zers., $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, u. eine braungelbe, amorphe Verb. $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (?), F. 125–130°. Die primäre Umsetzung erfolgt zwischen Metall u. Säurechlorid unter B. von ZnCl_2 u. gleichzeitigen komplizierten Umsetzungen, wahrscheinlich

unter Mitwrgk. des \ddot{A} . Dann wird durch das $ZnCl_2$ eine Umsetzung zwischen Säurechlorid u. \ddot{A} . begünstigt unter B. von Ester u. Chloräthyl. (Mit frisch-bereitetem $ZnCl_2$ oder $AlCl_3$ trat quantitative Veresterung ohne B. von Nebenprodd. ein). — Mit *Acetylchlorid* entstanden neben den bekannten Reaktionsprodd. nur amorphe gelbe Stoffe. — Bei *o-Phthalylchlorid* trat die B. von Ester etwas zurück, dafür fanden sich reichlicher Stoffe der komplizierten primären Rk. u. wechselnde Mengen von *Phthalaldureanhydrid*, dessen B. durch stufenweise Veresterung u. Abspaltung von C_2H_5Cl erklärt wird. Die primäre Umsetzung lieferte ockergelben amorphen Stoff, bei 300° noch nicht geschm., u. eine Verb. $C_7H_7O_2$, blaßgelb, krystallin., F. 82° . — In Lsg. von *Anisol* setzte Zn sich mit *Benzoylchlorid* nach Art der Friedel-Craftsschen Rk. um. Als Hauptprod. entstand *p-Benzoylphenylmethyläther*, daneben Reduktionsprodd. wie Benzaldehyd. — Es entstehen also nicht primär einfache Diketone u. $ZnCl_2$, das Metall dürfte sich also nicht primär an das Säurechlorid anlagern, sondern mit einer komplexen Säurechlorid- \ddot{A} -Verb. in Wechselwrgk. treten. Zunächst könnte, veranlaßt durch die ungesätt. Natur der CO-Gruppe, Anlagerung des \ddot{A} -Mol. an das Säurechlorid-Mol. (I.) erfolgen, aus dem Prod. sich unter Ausgleich u. Verschiebung der Bindungen innerhalb des Komplexes das Chlorid eines Orthosäureesters (II.) bilden, das unter dem Einflusse von Metallhalogeniden Halogenalkyl abspaltet:



Möglicherweise bildet das Säurechlorid oder I. oder II. mit den Metallhalogeniden zunächst Komplexe, die ihrerseits unter B. von Estern zerfallen. Der zur B. von I. erforderliche polare Gegensatz der Addenden ist bei rein aliphat. Äthern vorhanden, nicht aber in den cycl., wie *Anisol* oder *Phenetol*. (Arch. der Pharm. 262. 119—25. Jena, Univ.) SPIEGEL.

B. L. Souther, *Einige Kondensationsreaktionen, die die Entfernung von Estergruppen involvieren*. Der *Methyl-* u. *Äthylester der Phenylmalonsäure* reagieren mit CH_2J_2 u. CH_3ONa nach Gleichung I, die Umsetzung von *Phenylcyanessigsäureäthylester* mit denselben Verb. erfolgt nach II:



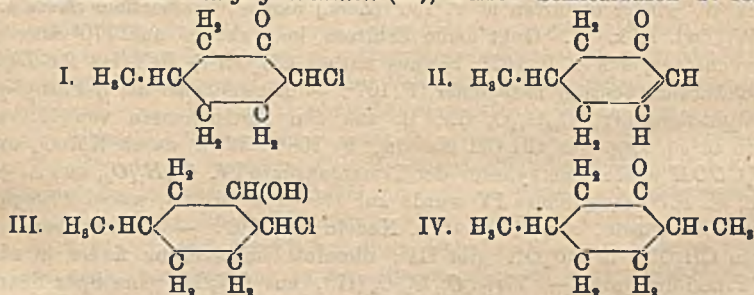
Eine Erklärung für den Verlauf der Rk. kann man aus dem ähnlichen Verh. der von INGOLD u. THORPE (Journ. Chem. Soc. London 115. 144; C. 1919. III. 429) untersuchten substituierten Glutaconsäureester ableiten, wenn man annimmt, daß in beiden Fällen Tetracarbonsäureester als Zwischenprodd. entstehen (bei I z. B. α, γ -Diphenylpropanetracarbonsäureester), die in Ggw. von Alkoholestern zerfallen.

Versuche: *Phenylmalonsäuremethylester* aus Phenylessigester + Oxalester bei Ggw. von CH_3ONa ; Isolierung des Na-Salzes ist nicht erforderlich; Kp. 13 145—147°, F. 49°. — α, γ -Diphenylglutarsäuremethylester, $C_{19}H_{20}O_4$, durch Erhitzen des vorigen mit CH_2J_2 + CH_3ONa (3 Tage), nach Zugabe von W. mit \ddot{A} . extrahiert; Kp. 205 bis 206°; in einem Falle wurde eine geringe Menge Krystalle erhalten, F. 53—55°, l. in allen Mitteln außer W. Der in der CH_3OH -Lsg. enthaltene *Kohlensäuremethylester* wurde durch Übergang in $CO(NH_2)_2$ beim Erhitzen mit NH_4OH identifiziert. — α, γ -Diphenylglutarsäureäthylester, $C_{21}H_{24}O_4$, Kp. 216—217°. — Die Verb. $C_{19}H_{20}O_4$ gibt beim Verseifen ein Gemisch zweier isomerer α, γ -Diphenylglutarsäuren, $C_{17}H_{18}O_4$, aus dem Ester wird nach Verseifen das Na-Salz mit \ddot{A} . gewaschen, in W. gel. u. mit HCl die Säure mit F. 164,5—165,5° (aus h. W.) gefällt. Die

Mutterlauge und die äth. Waschwässer gaben nach Eindampfen, Lösen in W. u. Fällen mit HCl die isomere Verb., aus Chlf. + PAe. F. 185–186,5°, ll. in CH₃OH, A., n-Butylalkohol, Ä., unl. in PAe. — α,γ -Diphenylglutaronitril, B. nach Gleichung II, anfangs gelbes Öl, Kp._s 220–227°, aus w. A. weiße Krystalle, F. 66°. Die Darst. der Säure durch Hydrolyse gelang nicht. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 1301–05. Urbana [Ill.], Univ.) HABERLAND.

B. F. Hunter, *Spiroverbindungen mit Beziehung auf ihre Bildung und Stabilität*. Teil I. *Spiroverbindungen des Cyclohexans*. Darst. der Ergebnisse der Arbeiten von THORPE u. INGOLD. (Chem. News 128. 389–93. Highburg New Park.) HABERLAND.

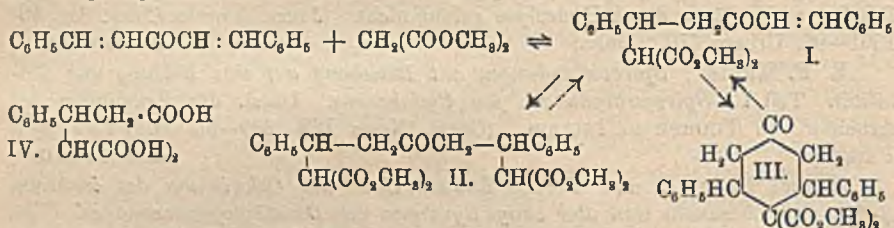
Marcel Godéhot und Pierre Bedos, *Über die Chlorierung des inaktiven β -Methylcyclohexanons und über einige Synthesen von Dimethylcyclohexanon*. (Vgl. S. 185.) Wie KÖTZ u. STEINHORST (LIEBIGS Ann. 379. 11; C. 1911. I. 729) aus dem akt., erhielten Vf. aus dem inakt. β -Methylcyclohexanon ein Gemisch zweier stereomerer Monochlorderivv. (I.) vom Kp._s 90°, eines fl. u. eines vom F. 55–56°. Bei Dest. unter gewöhnlichem Druck in Ggw. von Chinolin gab das Gemisch unter Verlust von HCl ein *Methylcyclohexanon* (II.), dessen Semicarbazon F. 182° hat.



Andererseits lieferte das Gemisch der aus Δ_1 -Methylcyclohexen gewonnenen stereomeren Chlorhydrine (l. c.) bei Oxydation mit K₂Cr₂O₇ u. H₂SO₄ ein *Methylchlorcyclohexanon* (Kp.₁₆ 94–96°, D.¹⁴ 1,099, n_D¹⁴ = 1,478), das bei Dest. mit Chinolin ebenfalls II. gibt. Daher wird diesen Chlorhydrinen die Konst. III. zugeschrieben. Einw. von CH₃MgJ auf jedes der Stereomeren von I. führt zu *1,4-Dimethylcyclohexanon*-2 (IV.). Das aus fl. I. erwies sich als ident. mit dem von SABATIER u. MAILHE (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 555; C. 1906. I. 1248) aus Xylenol gewonnenen (F. des Semicarbazons 155°), das aus festem I. (F. des Semicarbazons 122°) mit dem von Vf. durch Oxydation der beiden Dimethylcyclohexanole aus den beiden Isomeren von III. erhaltenen, das auch aus dem oben erwähnten Methylchlorcyclohexanon mit CH₃MgJ erhalten wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 1374–76.) SPIEGEL.

E. P. Kohler und C. S. Dewey, *Additionsreaktionen gewisser Pentadienone*. II. *Addition von Malonestern*. (I. vgl. KOHLER u. HELMKAMP, Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 1018; C. 1924. I. 2875.) Unter der Einw. von CH₃ONa oder Piperidin reagiert *Malonsäuredimethylester* mit *Dibenzalacetone* unter B. der Verb. I. bis III., u. zwar entsteht bei Anwesenheit von CH₃ONa vorzugsweise III., bei Ggw. von Piperidin besonders I. Jedoch kann bei Ggw. von CH₃ONa neben III. auch reichlicher I. gebildet werden, wenn das Reaktionsgemisch von Zeit zu Zeit mit Krystallen von I. geimpft wird; dasselbe ist umgekehrt bei Ggw. von Piperidin ausführbar. II. entsteht aus I. durch Zugabe von CH₃(COOCH₃)₂ u. kann ebenfalls durch Impfen der Reaktionslg. reichlicher gebildet werden. Die den Verb. I. u. III. entsprechenden Derivv. wurden auch erhalten mit *Dianisalacetone*, *Dicinnamalacetone*, *Benzalanisalacetone*, *Benzalcinnamalacetone* u. *Anisalcinnamalacetone*, wobei

sowohl CH_3ONa , als auch Piperidin als Kondensationsmittel verwandt wurden. — Besondere Verss. der Vff. ergaben, daß zwar in der Reaktionsfähigkeit der einzelnen Ketone Differenzen vorhanden sind, wie schon BORSCHÉ (LIEBIGS Ann. **375**. 145 [1910]) gezeigt hat, daß die Unterschiede jedoch nicht beträchtlich sind.



Versuche. *2,6-Diphenyl-4-ketocyclohexandicarbonsäuredimethylester*, $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_6$ (III.), aus Dibenzalacetone + $\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$ in CH_3OH bei Ggw. von CH_3ONa ; aus sd. CH_3OH weiße Prismen, F. 135°. Freie *Dicarbonsäure*, $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_6$, $2\text{H}_2\text{O}$, aus sd. W. Nadeln, die Krystallwasser bei 75–100° abgeben, bei 100° fl. werden, nach Abgabe des W. wieder erstarren u. F. 150° (Zers.) haben. Wasserfreie Säure I. in Ä. u. sd. W., wl. in k. W. Geht beim Erhitzen im Vakuum auf 170° über in die *Monocarbonsäure*, aus Ä. F. 162°; hieraus mittels $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HCl}$ -Gas *2,6-Diphenyl-4-ketocyclohexancarbonsäuremethylester*, F. 107°. — *Dimethylester der β -Phenyl- γ -cinnamoyläthylmalonsäure*, $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_6$ (I.), B. aus den Komponenten von III. mittels Piperidin in sd. Lsg. aus CH_3OH Nadeln, F. 108°. Wird durch KMnO_4 oxydiert zu $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ u. Monomethylester der Tricarbonsäure IV. $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_6$, aus Ä. + PAe. Prismen, F. 101°; freie Säure IV wurde auf 170–180° erhitzt, wobei *Phenylglutarsäure* erhalten wurde, aus Ä. + PAe. Nadeln, F. 136°. — Zugabe von I. zu k. Lsg. von CH_3ONa in CH_3OH gibt III; dieselbe Umwandlung findet in sd. Lsg. mittels Piperidin statt. — *Verb. $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_6$* (II.), aus CH_3OH (eine Spur Säure enthaltend) Nadeln, F. 109–112°. — *Dimethylester der β -Phenyl- γ -hydrocinnamoyläthylmalonsäure*, $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_6$, aus Benzylbenzalacetone + $\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$ in CH_3OH bei Ggw. von CH_3ONa in der Kälte; aus CH_3OH F. 57°, ll. in organ. Mitteln. — *Verb. $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{O}_6$* , B. analog III. aus $\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ mittels CH_3ONa ; bei Ggw. von Piperidin (5-std. Kochen) entstehen 65% der I. entsprechenden ungesätt. Verb. u. 5% der vorigen beim Impfen der Mutterlauge. — Kondensation von Dibenzalacetone + Cyanessigsäuremethylester bei Ggw. von Piperidin gibt die in der vorigen Mitteilung beschriebene cycl. Verb. — *4-Nitro-3,5-diphenylcyclohexanon*, $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}$, aus Dibenzalacetone + Nitromethan in CH_3OH bei Ggw. von CH_3ONa ; aus CH_3OH Prismen, F. 93–94°; Anwendung von Piperidin als Kondensationsmittel gibt ölige, gefärbte Prodd. — *4-Brom-4-nitro-3,5-diphenylcyclohexanon*, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{NBr}$, Prismen, F. 156–157°. — *Verb. $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_6$* (analog III.) aus Benzalanalacetone + $\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$ bei Ggw. von CH_3ONa , weiße Nadeln, F. 145–146°, wl. in Ä. u. k. A., ll. in sd. A. u. Aceton; Kondensation in Ggw. von Piperidin (14-std. Kochen) gibt neben voriger den *Dimethylester der β -Phenyl- γ -*p*-methoxycinnamoyläthylmalonsäure*, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_6$ (I., $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ statt C_6H_5), aus CH_3OH weiße Nadeln, F. 124°; Oxydation mit KMnO_4 gibt *Anissäure* u. Monomethylester von IV. — *Verb. $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_6$* , aus Benzalacetalacetone + $\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$ + CH_3ONa , aus Aceton Prismen, F. 156°. — *Verb. $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_6$* (analog I.). B. wie vorige mittels CH_3ONa durch kürzeres Kochen (5 Min.) oder durch verminderte Zugabe von CH_3ONa ; aus CH_3OH weiße Nadeln, F. 112°, reduziert KMnO_4 , addiert Br; bei Oxydation entsteht $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ u. Methylester von IV. Bei Ggw. von Piperidin (sd. Lsg.) findet die Kondensation sehr langsam statt, es entsteht die ungesätt. Verb. — *Verb. $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{O}_7$* (analog III.), aus Dianisalacetone mittels CH_3ONa , aus Aceton Prismen, F. 194°, unl. in sd. A.,

reduziert nicht KMnO_4 , addiert Br. Anwendung von Piperidin als Kondensationsmittel gab ein Öl, wahrscheinlich die I. entsprechende Verb., längeres Kochen führte zur vorigen cycl. Verb. — *Dimethylester der 2-Anisyl-4-keto-6-cinnamylcyclohexandicarbonsäure*, $\text{C}_{25}\text{H}_{35}\text{O}_6$, aus Anisalcinnamalacetone mittels CH_3ONa , aus sd. Aceton Tafeln oder Prismen, F. 170° , wl. in CH_3OH . — *Dimethylester der 2,6-Dicinnamyl-4-ketocyclohexandicarbonsäure*, $\text{C}_{36}\text{H}_{46}\text{O}_6$, B. analog vorigem aus Dicinnamalacetone, wl. in A. u. Aceton; Prismen, F. 112° . (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 1267—78. Cambridge [Mass.], HARVARD Univ.) HABERLAND.

E. Darmois, *Über die Schmelzpunkte der Gemische von Camphen und Pinen*. Mit Rücksicht auf eine Veröffentlichung von AUSTERWEIL (S. 186) weist Vf. darauf hin, daß er bereits früher (Ann. Chim. et Phys. [8] 22. 247; C. 1911. I. 1538) Gemische von Camphen u. α -Pinen in Bezug auf ihren F. untersucht hat und zu ähnlichen Ergebnissen wie AUSTERWEIL gekommen ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 1546.) HABERLAND.

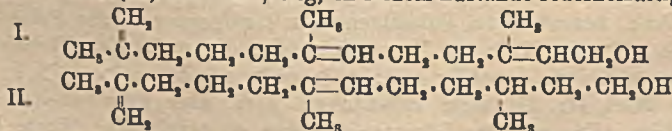
Harold Gordon Rulo, *Optische Aktivität und Polarität der an das asymmetrische Atom gebundenen Gruppen*. Teil I. Vf. versucht die opt. Drehung verschieden substituierter Derivv. einer opt.-akt. Verb. auf die verschieden große relative Polarität der substituierenden Gruppen zurückzuführen; diese Gruppen lassen sich je nach ihrer Polarität in eine Reihe bringen, wie sie ähnlich auch für die Substitution im Benzolkern, bei den Dissoziationskonstanten oder Dielektrizitätskonstanten aufgestellt worden sind. Zur Feststellung der Gesetzmäßigkeiten eignen sich am besten opt.-akt. Verbb. ohne Lösungsmittel. Vf. hat Derivv. des linksdrehenden *d*-Amylalkohols zunächst geprüft. Die verb. *R*. CH_2COOH ($\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9$) $[\alpha]_D = +8,92^\circ$ mit der positiven COOH -Gruppe steht bezüglich der Rotation an dem einen Ende, die verb. *R* CH_2OH mit $[\alpha]_D = -5,90^\circ$ am entgegengesetzten Ende der Reihe; rückt die COOH -Gruppe näher an das a. C-Atom (z. B. *R* COOH $[\alpha]_D = +17,85^\circ$), so wird der Einfluß dieser Gruppe auf das a. C-Atom noch deutlicher. Je nach ihrer Stellung in der „Spannungsreihe“ wirken die Substituenten auf das a. C-Atom mehr oder weniger ein, wie Vf. an weiteren Beispielen darlegt. Im allgemeinen wird festgestellt, daß Ersatz von H in einer opt.-akt. Verb. durch einen positiven Substituenten die Rotation im entgegengesetzten Sinne beeinflußt, wie ein negativer Substituent. Auch bei der elektromagnet. Rotation zeigen sich Regelmäßigkeiten, die Verbb. mit positiven Gruppen (NO_2 , COOH , H, CN u. CHO) stehen z. B. bei monosubstituierten Benzolderivv. in der eben genannten Reihenfolge an einem Ende, die mit negativen Substituenten (OH, CH_3 , Cl, OCH_3 , Br, NH_2 , J, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$) am anderen Ende.

Wie THOMSON (Philos. Magazine [6] 46. 497; C. 1923. III. 1259) die Orientierung eines zweiten Substituenten im Benzolkern durch Änderung des elektrost. Moments zu deuten suchte, führt Vf. auch die Änderung der opt. Drehung bei Verbb., die die $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$ -Gruppe enthalten, und in die ein zweiter Substituent eingeführt wird, hierauf zurück. Nach THOMSON müssen die elektrost. Momente bei disubstituierten Verbb., bei denen die beiden Substituenten ähnliche Polarität haben die Reihenfolge besitzen: $o > (m, H) > p$, worin H die ursprüngliche, monosubstituierte Verb. bedeutet; bei Substituenten mit entgegengesetzter Polarität ist die Reihenfolge $p > (m, H) > o$. Hiernach müßte die molekulare Rotation substituierter Benzolderivv. entweder sein: $p > m > o$ oder $o > m > p$, der entsprechende Wert für die nicht substituierte Verb. aber zwischen den o- und p-Werten liegen. Die aus der Literatur hierüber zu erhaltenden Werte bestätigen diese Ansicht; bezüglich der angeführten Beispiele muß auf die ausführlichen Darlegungen im Original verwiesen werden. Erwähnt sei hier nur folgendes Beispiel: Bei den *Benzoesäurementhylestern* wirkt der Eintritt der positiven $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ -Gruppe auf die negative OH-Gruppe des Menthols in entgegengesetztem Sinne so ein, daß

eine starke Zunahme der negativen Drehung eintritt. Tritt nun in den Benzolkern ein Substituent ein, der ähnlich wirkt wie C_6H_5CO , so wird die negative Drehung noch größer; sie wird jedoch verkleinert, wenn eine Gruppe eintritt, die der C_6H_5CO -Gruppe entgegengesetzt wirkt. Einführung eines positiven Substituenten in o-Stellung muß dabei die Drehung mehr nach der negativen Seite beeinflussen, als es bei Substitution in p-Stellung der Fall sein würde. Die experimentellen Daten (Tabelle vgl. Original) stimmen mit dieser Forderung überein. (Journ. Chem. Soc. London 125. 1121—34. Edinburgh, Univ.) HABERLAND.

A. Haller, *Einwirkung von Tetrachlor- und Tetrabromphthalsäuren auf Terpeninöle. Neue Darstellungsart von Campholen aus Rechts- und Linkscamphern.* Einw. von Tetrachlor-o-phthalsäure auf französ. aus Pinus maritima gewonnenes Terpeninöl (30 std. Erhitzen im geschlossenen Gefäß auf 100—105°) ergab nach Wasserdampfdest. und Verseifen des Kolbenrückstands ein mit d-Isorneol verunreinigtes Borneol, F. 209—210°, $[\alpha]_D$ in A. —27,5°, in Toluol —29,2°. — Wird die Rk. 15 bis 20 Stdn. unter allmählicher Steigerung der Temp. von 100 auf 150° durchgeführt, so erhält man ein braunes Harz, l. in Bzl., wl. in Ä. u. PAe., unl. in A., aus dem man durch allmähliche fraktionierte Krystallisation aus Ä. neutralen Tetrachlorphthalsäurebornylester erhält; weiße Krystalle, F. 128—129°, $[\alpha]_D = -37°$ in Bzl., —50° in absol. A. Die Verseifung mit alkoh. NaOH gibt u. a. Borneol (gemischt mit Isorneol) und sauren Tetrachlorphthalsäurebornylester, aus Ä. + PAe. F. 189—190°, $[\alpha]_D^{25}$ in Bzl. —23°53', in absol. A. —50°04'. Wird das Harz direkt verseift, so resultiert ein nicht krystallisierendes Gemisch von d-Fenchol u. l-Borneol. — Das aus der Aleppokiefer erhaltene Terpeninöl liefert bei analoger Behandlung (100 bis 105°) ein Tetrachlorphthalat F. 122—129°, das beim Verseifen Borneol u. wahrscheinlich Fenchol gibt. — Erhitzen des Reaktionsgemisches auf 100—150° gibt Tetrachlorphthalsäure-d-bornylester, F. 130—132°, $[\alpha]_D^{21,5}$ in Bzl. +36° in absol. A. +48°12', Verseifung führt zu einem Gemisch von d-Borneol u. Isorneol, $[\alpha]_D^{21} = +36°13'$ in Bzl., +34°26' in absol. A. u. zum sauren Ester, F. 191—192°, $[\alpha]_D^{21} = +23°26'$ in Bzl., +47°39' in A. — Aus französ. Terpeninöl + Tetrabrom-o-phthalsäure bei 100—105° wurde analog. Tetrabromphthalsäurebornylester erhalten, nicht krystallisierend, beim Verseifen ein Gemisch von Borneol u. Isorneol gebend; dieses hat: $[\alpha]_D = -27,1°$ in A. u. —29,5° in Toluol. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 1933—37.) HABERLAND.

A. Verley, *Konstitution des Farnesols. Synthese eines neuen aliphatischen Sesquiterpenalkohols, des Dihydrofarnesols.* Das aus Farnesol durch CrO_3 zu erhaltende Farnesal wurde durch sd. 10%ig. K_2CO_3 in CH_3CHO u. Dihydropseudojonon gespalten; infolgedessen muß Farnesol als Methan-2-dimethyl-6,10-dodekadien-6,10-ol-12 (I.) aufgefaßt werden. Diese Formulierung würde auch die B. von $HCOOH$ erklären, die HARRIES u. HAARMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1737; C. 1913. II. 505) bei der Spaltung des Triozonids von I. nachweisen konnten. — Durch Red. des Glycidsäureesters von Dihydropseudojonon oder Pseudojonon mittels Na + Amylalkohol wird Dihydrofarnesol erhalten, dem die Formel eines Methen-2-dimethyl-6,10-duodecen-6-ol-12 (II.) zukommt; ölig, in reinem Zustande cederholzartig riechend,



in verd. Zustand Geruch blütenartig. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 35. 606—8. Ile-Saint-Denis, Lab. Verley.) HABERLAND.

A. Verley, *Reduktion von Glycidsäureestern in der Terpenreihe. Synthese des inaktiven Citronellols und Rhodinols.* α -Methylheptenonglycidsäureester wird durch

Haloidsalzes zu dem farblosen Pseudohaloidsalz stattfindet (vgl. HANTZSCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2573; C. 1922. I. 266) läßt sich noch nicht sicher entscheiden.

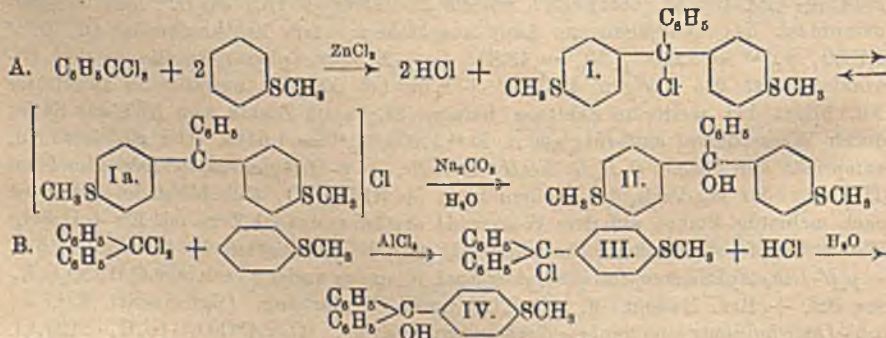
Versuche. *o*-Methylmercaptotriphenylmethan, $C_{20}H_{18}S$, aus *o*-Methylmercaptotriphenylcarbinol in Eg. + Zn-Staub, aus A. Tafeln, F. 111°; Lsg. in Eg. färbt sich auf Zusatz von konz. H_2SO_4 nach kurzer Zeit gelblichgrün; ll. in h. A., Eg. u. Ä., wl. in k. A. u. Eg. Geht beim Erwärmen mit $(CH_3)_2SO_4$ über in das *Sulfoniummethylat*, $C_{23}H_{24}S_2O_4$ (V.), aus A. Blättchen, F. 163°. — *o*-Methylmercaptotriphenylchlormethan, $C_{20}H_{17}SCl$, aus dem Carbinol in Ä. + HCl-Gas; aus Ä. Nadeln, F. 126°, in festem Zustand beständig, in Lsg. unter dem Einfluß der Luftfeuchtigkeit unter Abspaltung von HCl in das Carbinol übergehend; l. in konz. H_2SO_4 unter HCl-Entw. mit grüner Farbe; Lsg. in Chlf. + $FeCl_3$ gibt *o*-Methylmercaptotriphenylcarboniumchloridferrichlorid, dunkelgrüne M., die sich an Luft unter Entfärbung zersetzt; mit $SnCl_4$ entsteht die entsprechende Verb. — *o,o'*-Dimethyldimercaptotriphenylmethan, $C_{21}H_{18}S_2$, aus dem entsprechenden Carbinol in A. aufgeschlämmt durch Einleiten von HCl in der Wärme; aus A. F. 100,5°, ll. in Ä., b. A. u. Eg., wl. in k. A. u. Eg. Lsg. in Eg. + konz. H_2SO_4 schwach rot. — *o,o'*-Dimethyldimercaptotriphenylchlormethan, $C_{21}H_{17}S_2Cl$, aus Ä. asbestähnliche Nadelchen, allmähliche Zers. bei 100°, F. 104°; Lsg. der Verb. färbt sich auf Zusatz von Mineralsäuren rot, Zers.; Verh. der Chlf.-Lsgg. gegen $FeCl_3$ u. $SnCl_4$ wie die Monomethylverb. Das $SnCl_4$ -Salz wird schon unter Chlf. rot. — *o,o',o''*-Trimethyltrimercaptotriphenylcarbinol, $C_{23}H_{22}OS_3$, aus *o*-Bromphenylmethylsulfid + Mg in Ä. + *o*-Methylmercaptobenzoessäuremethylester in Ä., nach mehrstdg. Stehen bei 0° abgeschiedenes Reaktionsprod. mit Eis u. H_2SO_4 zerlegt, mit Wasserdampf behandelt, Kolbenrückstand mit Bzl. extrahiert, hieraus rechtwinklige Blättchen, F. 190°, aus A. sechsseitige Prismen, F. 180°, aus Chlf. Oktaeder, F. 190°; die aus der Verb. F. 180° durch Umkrystallisieren aus Bzl. erhaltenen Krystalle haben F. 190°, hiernach aus A. umkrystallisiert wieder F. 180°; swl. in Ä., k. Eg. u. A., wl. in h. A. u. k. Bzl., l. in h. Eg. u. k. Bzl., ll. in Chlf.; Lsg. in Eg. wird beim Erwärmen grün, beim Abkühlen wieder farblos. Lsg. in Eg.- H_2SO_4 oder HCl sattgrün. — *o,o',o''*-Trimethyltrimercaptotriphenylmethan, $C_{22}H_{22}S_3$, aus A. Krystalle, die bei 165° anfangen zu sintern, bei 176° farblose Fl., ll. in h. A. u. Eg., Lsg. in Eg. auf Zusatz von konz. H_2SO_4 gelblichgrün. — *o,o',o''*-Trimethyltrimercaptotriphenylchlormethan, $C_{22}H_{21}S_3Cl$, aus Bzl. + 3fachem Vol. Ä. Stäbchen, bei 135° Dunkelfärbung, F. 140° (rote Fl.) unter Gasentw. u. Aufblähen; ll. in Chlf., wl. in Ä. u. Lg.; Verh. gegen $FeCl_3$ u. $SnCl_4$ wie die analogen Verb. — *o,o'*-Dimethyldimercaptobiphenyl, $C_{14}H_{14}S_2$, aus *o*-Jodphenylmethylsulfid + Cu-Bronze C bei 250°, aus h. A. federartige Krystalle, F. 158,5°, wl. in h. Bzl. u. A., swl. in k. A.

p-Methylmercaptoverbb. *p*-Aminophenylmethylsulfid, aus der Nitroverb. in A. + $CuCl_2$ in W. durch Red. mittels Fe-Pulver + HCl bei 60°, nach Wasserdampfdest. das übergegangene Amin ausgeäthert; stark lichtbrechendes Öl, $D_{20}^{24,8}$ 1,1390, $n_D^{24,8} = 1,6381$, $M_D = 43,89$. — *p*-Bromphenylmethylsulfid aus dem Diazoniumsulfat des vorigen + $CuBr$ + KBr bei 60–70°, ausfallender ziegelroter Nd. bildet bei weiterem Erhitzen harzige M.; nach Zusatz von HCl das Sulfid durch Wasserdampf entfernt; aus Ä. D. 41 1,465, $n_D^{41} = 1,6149$. Der ziegelrote Nd. entspricht der Formel $C_6H_4Br(SCH_3) \cdot 2CuBr$. — *p*-Methylmercaptotriphenylcarbinol (III.) aus der Mg-Verb. des vorigen in Ä. + $(C_6H_5)_2CO$, sich bildender Nd. wird nach mehrstdg. Stehen auf dem Wasserbad erwärmt, danach Zers. mit Eis + H_2SO_4 , Wasserdampfdest., Kolbenrückstand in CH_3COOH gel., hieraus das Carbinol F. 67°. — *p,p'*-Dimethyldimercaptotriphenylcarbinol, B. analog voriger Verb. aus $C_6H_5CO_2C_2H_5$ aus Bzl. + Bzn. Nadeln, F. 110–111° unter Blaufärbung. (Vgl. nachst. Ref.) — *p,p'*-Dimethyldimercaptotriphenylcarboniumperchlorat, $[C_8H_6C(ClO_4) \cdot [C_6H_4 \cdot SCH_3]_2]$,

aus $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{Ä.}$ bronzefarbene Krystalle, F. 195° (Zers.). — *p,p'*-Dimethyldimercaptotriphenylcarboniumchloridquecksilber-2-chlorid, $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{S}_2\text{Cl}_2\text{Hg} = [(\text{CH}_3\text{S} \text{C}_6\text{H}_4)_2 : \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5]\text{Cl} \cdot \text{HgCl}_2$, aus h. Eg. grüne Nadeln, bei 95° unter Blaufärbung weich werdend, F. 122°, Lsgg. in h. Eg. u. h. A. blaugrün; durch W. Zers. — *p,p'*-Dimethyldimercaptotriphenylcarboniumchloridzinn-4-chlorid, $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{S}_2\text{Cl}_2\text{Sn}$, aus h. Eg. grünschillernde Krystalle, F. 205–207°, ll. in h. A., wl. in h. Eg.; durch W. zunächst Schwarzfärbung, dann Entfärbung u. Zers. — *p,p'*-Dimethyldimercaptotriphenylmethan, $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{S}_2$, Darst. wie die o,o'-Verb. oder mittels Zn-Staub + Eg. aus dem Carbinol, aus h. A. + W. Nadelchen (Drusen), F. 63°. — *p,p'*-Dimethyldimercaptotriphenylchlormethan, $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{S}_2\text{Cl}$, aus Ä. Krystallspieße, die an Luft blaugrün werden, F. 122° (blaue Fl.), wl. in Ä., ll. in Bzl., Chlf., Eg., Lsgg. aus letzterem blaugrün. — *p-Cyanphenylmethylsulfid*, aus diazotiertem p-Aminophenylmethylsulfid + $\text{CuCN} + \text{KCN}$, nach Wasserdampfdest. farbloses Öl. — *p-Methylmercaptobenzoensäure* aus vorigem durch Verseifen mit alkoh. KOH; aus CH_3OH Nadeln, F. 192°; *Methylester*, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}$, aus CH_3OH Nadeln, F. 82°. — *p,p',p''-Trimethyldimercaptotriphenylcarbinol*, $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{OS}_2$, aus vorigem + Mg-Verb. von p-Bromphenylmethylsulfid in Ä.; nach Wasserdampfdest. erhaltener Kolbenrückstand mit h. Bzl. extrahiert, hieraus durch Zugabe von Bzn. bis zur Trübung das Carbinol, Nadelchen, F. 128°, wl. in k., l. in h. A., ll. in Ä., Bzl., Chlf., wl. in Bzn. u. Lg. Lsg. in Eg. beim Erwärmen violettblau, beim Erkalten nicht vollständig verschwindend; Lsgg. in Eg.-HCl oder H_2SO_4 violettblau. — *p,p',p''-Trimethyltrimercaptotriphenylcarboniumperchlorat*, aus Eg. + Ä. goldgrünschillernde Säulen, F. 220° (Zers.). — Entsprechendes Quecksilber-2-chloridsalz, $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{S}_3\text{Cl}_2\text{Hg}$, aus h. Eg. goldgrün glänzende bis bronzefarbene Nadeln, F. 163–165°; aus h. konz. HCl + Eg. Nadelchen mit violetter Oberflächenfarbe. — *Zinn-4-chloridsalz*, $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{S}_3\text{Cl}_2\text{Sn}$, aus h. Eg. + Ä. stäbchenförmige, vierseitige Prismen von goldgrünem Oberflächenglanz, F. 210° (unscharf). — *p,p',p''-Trimethyltrimercaptotriphenylchlormethan*, $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{S}_3\text{Cl}$, aus Bzl. farblose Nadelchen, an Luft bald blau werdend; über 100° Blaufärbung, F. 152° (blaue Fl.); ll. in h. Bzl. u. Chlf., l. in k. Bzl., wl. in Ä.; Lsg. in Eg. violettblau, auf Zusatz von trockenem Ä. farblos werdend. — *p,p',p''-Trimethyltrimercaptotriphenylmethan*, $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{S}_3$, aus A. Nadelchen, F. 95,5°, wl. in k., ll. in h. A. u. Eg., Lsg. in letzterem + H_2SO_4 erst nach einiger Zeit ganz schwach grünblau. (Journ. f. prakt. Ch. 107. 358–82.)

HABERLAND.

K. Brand und W. Vogt, *Über Thiophenole*. VII. *Eine einfache Darstellungsweise von p-Methylmercapto- und p,p'-Dimethyldimercaptotriphenylcarbinol*. (VI. vgl. vorst. Ref.) Analog der Döbnerschen Malachitgrün-synthese reagieren $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_2$ u. Phenylmethylsulfid bei Ggw. von ZnCl_2 unter B. von *p,p'*-Dimethyldimercaptotriphenylchlormethan (I.) (bez. des Carboniumchlorids) nach Schema A. Während der Rk. muß $\text{C}_6\text{H}_5\text{SCH}_3$ dauernd überwiegen, da anderenfalls p-Methylmercaptobenzo-

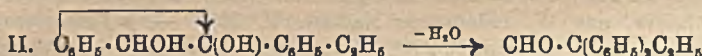
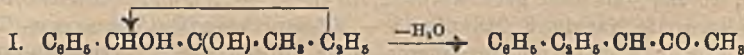


phenonchlorid entsteht. Aus $(C_6H_5)_2CCl_2 + C_6H_5SCH_3$ gelang die Synthese von *p*-Methylmercaptotriphenylcarbinol (IV., Schema B.).

Versuche. *p*-Methylmercaptotriphenylcarbinol, $C_{30}H_{18}OS$ (IV.), Darst. nach Schema B., Lsg. der Komponenten in CS_2 , Versetzen des Reaktionsprod. mit HCl , nach Wasserdampfdest. Kolbenrückstand in sd. Eg. (2 Vol.) + W. (1 Vol.) gel., farblose Nadeln, F. 67° , ll. in k. Bzl., Ä., w. A., CS_2 , CCl_4 , Chlf. Aus der Chlf.-Lsg. + $SnCl_4$ + HCl -Gas entsteht *p*-Methylmercaptotriphenylcarboniumchlorid-Zinn-4-chlorid, $C_{30}H_{17}Cl_5SSn$, blautichig-rote, metall. glänzende Krystalle. — *p,p'*-Dimethyldimercaptotriphenylcarbinol, $C_{11}H_{20}OS_2$ (II.), Darst. nach Schema A., Zers. von I. bezw. Ia. mit Na_2CO_3 -Lsg.; nach Wasserdampfdest. Kolbenrückstand in Ä. gel., aus Bzl. umkrystallisiert, Krystalle F. 110° , ll. in Bzl. u. Ä., l. in A. u. CCl_4 , wl. in PAe. Lsg. in Eg. beim Erwärmen schwach blaugrün, dunkler auf Zusatz von Mineralsäuren, durch W. entfärbt unter Abscheidung von II. — *p*-Methylmercaptobenzophenon, $C_{14}H_{12}OS$, B. analog II. aus 1 Mol. $C_6H_5SCH_3$; aus PAe. F. $72-73^\circ$, ll. in Bzl. u. Ä., l. in A. Nebenbei entsteht etwas II. — *p*-Methylmercaptobenzophenonoxime, $C_{14}H_{12}ONS$, aus vorigem + NH_4OH, HCl in A. beim Erkalten Krystalle mit F. 138° , aus der Mutterlauge durch W. Krystalle aus A. (2 Voll.) + W. (1 Vol.) F. 105° . (Journ. f. prakt. Ch. 107. 383–90.) HABERLAND.

S. Berlingozzi und P. Badolato, Die Wirkung von Chlorpikrin auf Phenol. Phenol u. Chlorpikrin reagieren in konz. wss. $NaOH$ bei $50-60^\circ$ lebhaft unter allmählicher Rotfärbung u. B. von *o*-u. *p*-Oxybenzaldehyd, -benzoesäure u. Rosolsäure. Man unterbricht die Rk., sobald starke NH_3 -Entw. beginnt, säuert mit HCl an, Ölabscheidung, u. Dest. mit Wasserdampf, wobei Salicylaldehyd u. -säure übergehen. Der nicht flüchtige Anteil gibt nach Filtration von Rosolsäure, verunreinigt durch Harze, an Ä. *p*-Oxybenzoesäure u. -aldehyd ab, die durch fraktionierte Krystallisation aus W. getrennt werden. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 33. I. 290 bis 292. Neapel, Univ.) OHLE.

M. Tiffeneau und J. Lévy, Über die Stereoisomerie trisubstituierter α -Glykole und über die Darstellung der beiden Stereoisomeren durch Änderung der Reihenfolge, in der die substituierenden Radikale eingeführt werden. Trisubstituierte α -Glykole der Formel $R''CHOH \cdot C(OH)R \cdot R'$, worin $R'' = C_6H_5$ existieren in 2 stereoisomeren Formen. Die vom Vf. als α -Verb. bezeichnete Form wird dargestellt aus $C_6H_5 \cdot CHOHCOR + R'MgBr$, die β -Form aus $C_6H_5CHOHCOR' + RMgBr$. Dargestellt wurden hiernach folgende Verb.: Phenylmethyläthylglykol, $C_6H_5CHOH \cdot C(OH)CH_2 \cdot C_2H_5$; α -Form F. 85° , β -Form F. 73° . — Phenyläthylbutylglykol, α -Form F. 88° , β -Form F. 81° . — Äthylhydrobenzoin, α Form F. 105° , β -Form F. 117° . — Diesen



Verb. schließt sich an das von Nicolle dargestellte Äthyl-5-dodekandiol-5,6, $C_{18}H_{36} \cdot CHOH \cdot COH \cdot C_6H_5 \cdot C_2H_5$, α -Form F. 61° , β -Form F. 106° . — Aus beiden Formen genannter Verb. entsteht durch Dehydratation u. Semipinalinumlagerung dasselbe Prod. Aus Phenylmethyläthylglykol bildet sich unter Einfluß konz. H_2SO_4 Phenyläthylaceton nach I., aus den Äthylhydrobenzoinen Diphenyläthylacetaldehyd nach II. durch verd. H_2SO_4 . Die Möglichkeit der B. von 2 Isomeren führt Vf. zurück auf das im Ausgangsketonalkohol an die OH-Gruppe gebundene a. C. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 1724–26.) HABERLAND.

Vítězslav Veselý und Karel Dvořák, Nitrierung des 1-Brom-2-acetnaphthalids. Die Nitrierung in Eg. lieferte ein Prod., das sich am Licht bräunt u. Br entwickelt. — Beim Nitrieren mit wasserfreier HNO_3 (D. 1,525) unter Kühlung mit

W. wurde *1,8-Dinitro-2-acetnaphthalid* gelbe Nadelchen aus A.-Eg., F. 235—236° (korr.), erhalten. — Nitrierung in Ggw. von konz. H_2SO_4 unter Eiskühlung lieferte eine bei 250—251° schmelzende Verb. $C_{11}H_8O_5N_2Br$, neben wenig *1-Brom-5-nitro-2-acetnaphthalid*. Die Verb. vom F. 250—251° liefert mit sd. alkoh. Salzsäure ein *Dinitrobromnaphthylamin*, gelbe Blättchen, F. 172°, welches beim Zers. des Diazoniumsalzes mit A. citronengelbe Nadelchen vom Zersetzungspunkt 156° gibt. — *1-Brom-5-nitro-2-acetnaphthalid*. Aus 2-Acetamino-5-nitronaphthalin (F. 185—186°) in Eg. mit einer Lsg. von Br in Eg. gelbliche, seidenglänzende lange Nadeln vom F. 194° (korr.). Entsteht auch beim Nitrieren von 1-Brom-2-acetnaphthalid. Die Verseifung mit alkoh. Salzsäure lieferte ein *Amin*, orangegelbe Nadelchen aus A., F. 161—162°. — *1-Brom-8-nitro-2-acetnaphthalid*, durch Bromieren von 8-Nitro-2-acetnaphthalid, aus A. gelbliche Nadelchen, F. 180° (korr.); die Verseifung führt zu einem *Amin*, aus A. orangegelbe Nadelchen, F. 142—143° (korr.). — *1-Brom-4-nitro-2-acetnaphthalid*, durch Bromieren von 4-Nitro-2-acetnaphthalid, citronengelbe Nadelchen aus A., F. 175—176° (korr.); die Verseifung ergab ein *Amin*, aus A. orangegelbe Nadelchen, F. 155°. — *1-Brom-6-nitro-acetnaphthalid*, durch Bromieren von 6-Nitro-2-acetnaphthalid, gelbe Nadelchen aus A., F. 206—207°. Durch Verseifung ein *Amin*, aus A. orangegelbe Nadelchen, F. 222—223°. Die Bromstellung in den 3 letzten Bromnitroacetnaphthaliden wurde aus Analogie in 1 angenommen, jedoch nicht nachgewiesen. (Chemické Listy 17. 163—65. 1923. Tschech. techn. Hochschule Brünn.)

STOJANOVÁ.

B. B. Forster und C. M. Keyworth, *Arylaminsalze von Naphthalinsulfonsäuren*. I. *Salze der 2,6- und 2,7-Naphthalindisulfonsäuren*. Die sauren oder neutralen Salze genannter Säuren mit aromat. Aminen eignen sich gut zur Trennung u. Charakterisierung der Säuren. Sie sind aus A. gut umkrystallisierbar, können aus ihren alkoh. Lsgg. auch durch Ä., Aceton, $CH_3CO_2C_2H_5$, Bzl. usw. gefällt werden. Die meisten bilden ziemlich beständige übersätt. Lsgg. Kochen in wss. Lsg. führt in den meisten Fällen zu Hydrolyse. Von den mittels ringsubstituierter Aminen hergestellten Salzen sind die aus o-Verbb. am leichtesten l., dann folgen die m- u. schließlich die p-Derivv. Die FF. steigen in der Reihenfolge m, o, p, welches auch die Reihenfolge der Löslichkeit in A. ist. Dargestellt wurden folgende Salze, die mit wenigen Ausnahmen neutrale Salze sind: *2,7-Naphthalindisulfonsaures Anilin*, aus HCl-haltigem W. weiße Nadeln, F. 241—252°, in feuchter Luft rötlich werdend; wl. in A., swl. in CH_3OH u. Xylol. — *2,6-naphthalindisulfonsaures Anilin*, aus W. Nadeln oder Prismen, wl. in A. Wird bei 345° dunkel, ohne zu schm. — *2,7-naphthalindisulfonsaures o-Toluidin*, aus HCl-haltigem W. weiße Nadeln, F. 238°, an Luft grün werdend, ll. in A. — *2,6-naphthalindisulfonsaures o-Toluidin*, weiße Nadeln, F. 238° (Zers.). — *2,7-naphthalindisulfonsaures m-Toluidin*, aus A. Nadeln, F. 211°, unl. in anderen organ. Mitteln. — *2,6-naphthalindisulfonsaures m-Toluidin*, aus W. federartige Nadeln, F. 329°. — *p-Toluidinsalz der 2,7-Säure*, aus W. weiße Nadeln, F. 299°, an Luft gelb werdend. — *p-Toluidinsalz der 2,6-Säure*; saures Salz aus angesäuertem W. weiße Nadeln, ohne F. bis 360°; neutrales Salz Nadeln, ohne F. bis 360°. — α -*Naphthylaminsalz der 2,7-Säure*, aus W. F. 305—309°, an Luft violett werdend. — α -*Naphthylaminsalz der 2,6-Säure*, federartige Krystalle, ohne F. bis 360°. — β -*Naphthylaminsalz der 2,7-Säure*, aus W. Nadeln, F. 295°, an Luft gelb werdend. — β -*Naphthylaminsalz der 2,6-Säure*, aus W. weiße Nadeln, ohne F. bis 360°. — *m-Xylidinsalz der 2,7-Salz*, aus W. flache Tafeln, F. 292—393°, ll. in h. W. u. h. A., wl. in der Kälte. — *m-Xylidinsalz der 2,6-Säure*, weiße, kolloidale M., ohne F. bis 360°. — *Cumidinsalz der 2,7-Säure*, F. 333—335°, swl. in W. oder A.; *Salz der 2,6-Säure* ohne F. bis 360°. — ψ -*Cumidinsalz der 2,7-Säure*, wl. in W., hieraus weiße Nadeln, F. 329—330°; *Salz der 2,6-Säure* ohne F. bis 360°. — *Benzidinsalz der 2,7-Säure*, Tafeln, ohne

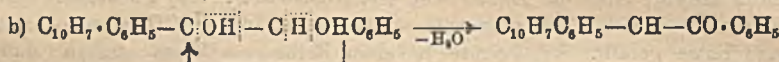
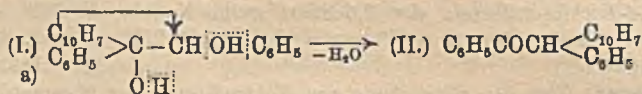
F. bis 360°, besteht nur aus 1 Mol. Base u. 1 Mol. Säure; Salz der 2,6-Säure, weiße Nadeln, ohne F. — *Tolidinsalz* der 2,7-Säure aus viel W. Tafeln; Salz der 2,6-Säure aus W. Tafeln; beide Salze ohne F. bis 360°. — *Dianisidinsalz* der 2,7-Säure, aus W. Tafeln, F. 318°; Salz der 2,6-Säure ohne F. bis 360°. — *Dichlorbensidinsalz* der 2,7-Säure aus W. cremefarbene Nadeln, ohne F.; Salz der 2,6-Säure aus sd. W. farblose Nadeln, ohne F. — *o-Anisidinsalz* der 2,7-Säure aus A. Nadeln, F. 229°, ll. in W. u. A.; Salz der 2,6-Säure aus W. Nadeln, F. 295°, weniger l. als voriges. — *p-Anisidinsalz* der 2,7-Säure, aus A. F. 265°; Salz der 2,6-Säure aus W. cremefarbene Tafeln, F. 326°. — *o-Phenetidinsalz* der 2,6-Säure, Nadeln, F. 281°; Salz der 2,7-Säure aus A. braune Tafeln, F. 230°, ll. in W. — *p-Phenetidinsalz* der 2,6-Säure, aus W. hellbraune Tafeln, F. ca. 300° (Zers.). — *m-Chloranilinsalz* der 2,7-Säure, Nadeln, F. 260°, ll. in W.; Salz der 2,6-Säure aus W. Tafeln, ohne F. bis 360°. — *p-Chloranilinsalz* der 2,7-Säure aus A. weiße Nadeln, F. 265°; Salz der 2,6-Säure farblose Tafeln, F. ca. 300° unter Zers. — *m-Bromanilinsalz* der 2,7-Säure aus A. F. 257°; Salz der 2,6-Säure aus W. weiße Blättchen, F. über 350° (Zers.). — *p-Bromanilinsalz* der 2,7-Säure, aus W. F. 266°; Salz der 2,6-Säure aus W. oder 50%ig. A. weiße Tafeln, ohne F. bis 360°. — *1,2,4-Dichloranilinsalz* der 2,6-Säure weiße Nadeln, F. 295°. — *Monomethylanilinsalz* der 2,6-Säure aus W. graue Nadeln, F. 272°. (Journ. Soc. Chem. Ind. 43. T. 165–68.)

HABERLAND.

Hans Meyer, *Über die Einwirkung von Kohlendioxyd auf Phenolate*. Gewisse Phenolate werden nicht, wie allgemein angenommen, durch CO_2 zersetzt, sondern als saure Salze gefällt. Vf. konnte in einer Reihe von Verss. dartun, daß alle Phenole (mit Ausnahme des Resorcins) saure K-Salze geben, manche jedoch nur bei sehr niedriger Temp. Manche haben einen charakterist. F. Fast alle enthalten Krystallwasser. Die Na-Phenolate sind leichter zersetzlich u. liefern seltener saure Salze. Saure NH_4 -Phenolate sind nur selten u. schwer darzustellen. Von folgenden Phenolen wurden saure Salze dargestellt: *Phenol*: K-Salz $C_6H_5 \cdot OK, 3C_6H_5 \cdot OH$, farblose Nadeln aus h. Bzl. F. 114°. — *p-Kresol*: K-Salz $C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot OK, 3C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot OH$, aus Bzl. F. 148°. Beide Verbb. zersetzen sich schon bei Zimmertemp. Saure Na- u. NH_4 -Verbb. konnten hiervon nicht dargestellt werden. — *o-Nitrophenol*: K-Salz $C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot OK, C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot OH + 3H_2O$, goldgelbe Blättchen, nur bei Zimmertemp. beständig. Die analogen Na- u. NH_4 -Verbb. sind ähnlich rasch zersetzlich. — *m-Nitrophenol*: K-Salz $C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot OK, 2C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot OH + 5H_2O$, bräunliche, rasch beim Erhitzen zers. Krystalle. Na- u. NH_4 -Salze nicht isolierbar. — *p-Nitrophenol*: K-Salz $C_6H_4 \cdot OK \cdot NO_2, C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot OH + 3H_2O$, gelbe Krystalle, F. 170°; Na-Salz: $2C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot ONa, 3C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot OH + 3H_2O$, braungelbe Nadeln, F. 156° unter Zers.; NH_4 -Salz: $C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot ONH_4, C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot OH + H_2O$, gelbliche Blättchen, F. 126–130° unter Zers. — *p-3-Nitrokresol*: K-Salz $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot NO_2 \cdot OK, 5C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot NO_2 \cdot OH + 8H_2O$, rotbraune Blätter, F. 53°; Na-Salz: $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot NO_2 \cdot ONa, 7C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot NO_2 \cdot OH + 8H_2O$; NH_4 -Salz: $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot NO_2 \cdot ONH_4, 2C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot NO_2 \cdot OH + 4H_2O$, gelb, F. 140°, Zers. — *α -Naphthol*: K-Salz $C_{10}H_7 \cdot OK, 4C_{10}H_7 \cdot OH + 5H_2O$, grünes, zers. Pulver; Na- u. NH_4 -Salz konnten nicht isoliert werden. — *β -Naphthol*: K-Salz $C_{10}H_7 \cdot OK, 2C_{10}H_7 \cdot OH + 5H_2O$, farblos u. durch h. W. zers. Na- u. NH_4 -Salz nicht isolierbar. — *Brenzcatechin*: K-Salz $C_6H_4 \cdot OH \cdot OK, C_6H_4 \cdot (OH)_2 + 2H_2O$, farblos, an der Luft grünlich; Na-Salz $2C_6H_4 \cdot OH \cdot ONa, C_6H_4 \cdot (OH)_2 + 6H_2O$. — *Resorcin*: Keine Salzausscheidung. — *Hydrochinon*: K-Salz $C_6H_4 \cdot OH \cdot OK, 7C_6H_4 \cdot (OH)_2$, farblos, an der Luft verfärbend; Na-Salz $C_6H_4 \cdot OH \cdot ONa, 4C_6H_4 \cdot (OH)_2$. — *Guajacol*: K-Salz, $C_6H_4 \cdot OCH_3 \cdot OK, C_6H_4 \cdot OCH_3 \cdot OH + 1,5H_2O$; Nadeln F. 186 bis 188°, sehr stabil; Na-Salz $2C_6H_4 \cdot ONa \cdot OCH_3, 5C_6H_4 \cdot OCH_3 \cdot OH + 2H_2O$, Krystalle F. 139°; NH_4 -Salz sehr zers. — *4-Nitroguajacol*: K-Salz $C_6H_3 \cdot NO_2 \cdot OCH_3 \cdot OK, C_6H_3 \cdot NO_2 \cdot OCH_3 \cdot OH + 3H_2O$, gelblich, F. 169–171°. Na Salz nicht isolierbar. —

5-Chlorguajacol: K-Salz $C_6H_3 \cdot Cl \cdot OCH_3 \cdot OK$, $C_6H_3 \cdot Cl \cdot OCH_3 \cdot OH + 2H_2O$, gelbweiße Nadeln vom F. 146° , recht beständig. Na-Salz nicht isolierbar. Bei letzteren Verss. zeigte sich auch, daß die Literaturangaben über das 5-Chlorguajacol (F. 160° , l. in W.) nicht zutreffen, was leicht erklärlich ist, da die betreffenden Forscher ihr öliges Rohprod. in KOH gel. u. mit CO_2 ausgefällt hatten. Sie hatten daher ein saures Chlorguajacokaliumsalz in Händen. Das 5-Chlorguajacol wurde als ein bei 235° sd. Öl erhalten, das bei 36° zu Nadeln erstarrt. Diese Verb. ist entgegen früheren Angaben in W. unl. — Aus diesen Verss. ersieht man, daß die Reinigung der Phenole durch Fällen aus alkal. Lsgg. mit CO_2 Vorsicht erheischt. NaOH u. höhere Tempp. beim CO_2 -Einleiten sind nötig, um B. saurer Salze zu vermeiden. (Ztschr. f. anal. Ch. 64. 72—81. Prag, Deutsche Univ.) HORST.

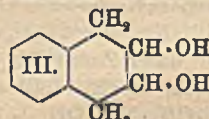
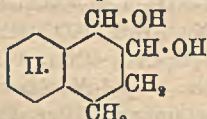
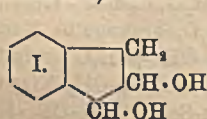
A. Orechow und M. Tiffeneau, *Semipinacolinumlagerung der Arylhydratozoino. Verschiedene Wanderungseignung der Naphthyl- und Phenylradikale.* Diphenyl- α -naphthylglykol (I.) geht unter Einw. von konz. H_2SO_4 nicht in Diphenyl-naphthophenon, sondern in α -Naphthyldeoxybenzoin (II.) über, woraus folgt, daß der Naphthylrest leichter beweglich ist, als C_6H_5 . Denkbar ist jedoch auch, daß die Rk. nach Schema b verläuft.



C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 1619—21.)

HABERLAND.

P. H. Hermans, *Über die gegenseitige Umlagerung einiger isomerer cyclischer cis- und trans-1,2-Glykole.* Bei einer Unters. über das zu erreichende Gleichgewicht u. die Geschwindigkeit der Rk. einiger Glykole mit Aceton (vgl. Diss. Delft 1924) hat Vf. gefunden, daß beim Kochen mit verd. Säuren trans-Diol durch Umlagerung aus dem cis-Diol gebildet wird. Auch beim Kochen von reinem trans-Diol mit verd. Säuren findet eine teilweise Umlagerung in cis-Diol statt. Es stellt sich somit in sd. wss. Lsg. unter der katalyt. Wrkg. geringer Säuremengen ein Gleichgewicht zwischen cis- u. trans-Diol ein. Diese gegenseitige Umlagerung wurde gefunden bei den *Hydrinden-1,2-diolen* (I.), den *Tetrahydronaphthalin-1,2-diolen* (II.) u. den *Tetrahydronaphthalin-2,3-diolen* (III.), dagegen nicht bei den Cyclohexan-1,2-diolen. — Völlig reines cis-Diol kann durch Verseifen der Acetonverb.



nur dann erhalten werden, wenn man die Hydrolyse bei niedriger Temp. u. besonderen Verhältnissen (vgl. Original) ausführt (vgl. VAN LOON, Versl. Ak. v. Wet. Amsterdam 20. 213; C. 1920. I. 331. — Vf. hat eine Methode zur Best. von Glykol u. Acetonverb. nebeneinander ausgearbeitet, die auf der Trennung mittels Dampfdest. beruht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 824—27. Delft, Techn. Hochschule.)

BUSCH.

B. A. Jacobson und Roger Adams, *Trioxymethylantrachinone.* III. *Synthese des Emodins.* (II. vgl. GARDNER u. ADAMS, Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 2455; C. 1924. I. 1535.) Die Synthese des *Emodins* gelang, wenn in der entsprechenden Benzoylbenzoesäure die zur OH-Gruppe p-ständige Stellung durch eine o- oder p-dirigierende Gruppe ersetzt wurde. Es wurde aus 3,5-Dimethoxy-2-(2'-oxy-4'-methyl-5'-brombenzoyl)-benzoesäure mittels $H_2SO_4 +$ Borsäure 1-Oxy-3-methyl-

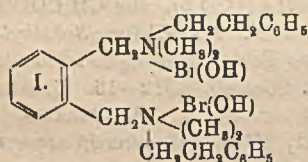
4-brom-6,8-dimethoxyanthrachinon erhalten, der durch HJ übergang in 1,6,8-Trioxy-3-methylantranol (*Emodinanthranol*); dieses gab bei Oxydation das mit natürlichem Emodin ident. 1,6,8-Trioxy-3-methylantrachinon. — 3,5-Dimethoxy-2-(2-oxy-4-methyl-5-brombenzoyl)-benzoesäure, $C_{17}H_{15}O_6Br$, aus A. weiße Nadeln, F. 258—259°. — 1-Oxy-3-methyl-4-brom-6,8-dimethoxyanthrachinon, $C_{17}H_{13}O_6Br$, aus voriger mittels 7% Oleum + Borsäure, aus Eg. orangefarbene Nadeln, F. 208—209°. — 1,6,8-Trioxy-3-methylantranol, $C_{15}H_{13}O_4$, aus vorigem mittels sd. Eg. + HJ (D. 1,5), aus CH_3COOH helle gelbgrüne Tafeln oder Blättchen, Zers. bei 250—258°. 1,6,8-Trioxy-3-methylantrachinon, $C_{15}H_{10}O_8$, aus vorigem in Eg. + CrO_3 , aus Toluol oder Eg. F. 256 bis 257°; *Triacetat*, F. 193—194°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 1312—16. Urbana [Ill.], Univ.) HABERLAND.

Waldo L. Semon und V. Richard Damerell, *Hydroxylaminsulfonsaures Natrium als Mittel zur Darstellung von Oximen*. Das durch Hydrolyse von *hydroxylamin-disulfonsaurem Na* erhaltene Monosulfosalz eignet sich gut zur Darst. von Oximen, wenn die betreffenden Carbonylverb. mit dem Reagens längere Zeit auf 70° erhitzt u. nach dem Erkalten mit NaOH neutralisiert werden. Vff. haben so dargestellt, *Acetoxim*, *Methyläthylketoxim*, *Acetophenonoxim*, *d-Campheroxim*, *Dimethylglyoxim*, *n-Butyraldoxim*, β -Benzaldoximchlorhydrat, β -Furfuraldoximchlorhydrat. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 1290—93. Seattle [Wash.], Univ.) HAB.

E. E. Blaise und A. Cornillot, *Neue Synthese des α -n-Butylpyrrolidins*. (Vgl. S. 190.) Die Red. des *Butylpyrrolins* erfolgte nach dem Verf. von SKITA mit 80% Ausbeute. Das erhaltene α -n-Butylpyrrolidin (Kp.₁₈ 67°, *Chloroplatinat* vom F. 123°, *Chloraurat* vom F. 91°, *Harnstoffderiv.* vom F. 153°) stimmt durchaus mit dem von BLAISE früher erhaltenen überein. Das Prod. von K. HESZ muß also andere Konst. haben. — Zur Erprobung der Reduktionsmethode wurde α, α' -Dimethylpyrrolin benutzt, durch Einw. von NH_3 auf Acetylaceton u. Red. des Dimethylpyrrols mit Zn u. HCl dargestellt. Dessen *Chloraurat* zeigte nach mehrmaligem Umkrystallisieren F. 77°, der entsprechende Phenylharnstoff F. 130°. Die Skitasche Methode lieferte hier das α, α' -Dimethylpyrrolidin mit 90% Ausbeute, Kp. 106,5°, *Chloraurat* F. 85° (nach FISCHER u. TAFEL 96—100°), *Phenylharnstoff* F. 142°. (C. r. d. l'Acad. des sciences. 178. 1617—19.) SPIEGEL.

Julius v. Braun und Robert Sidney Cahn, *Über den Zerfall quartärer Ammoniumhydroxyde*. III. Abhandlung (II.: vgl. LIEBIGS Ann. 386. 273; C. 1912. I. 643.) Mit Homologen des Phenyläthyltrimethylammoniumhydroxyds von der Formel $C_6H_5CH_2CH_2N(R_3)OH$ ausgeführte Verss. haben gezeigt, daß der Rest $C_6H_5CH_2CH_2$ leichter bei der Dest. einer quartären NH_4 -Verb. austritt, als andere bekannte KW-stoffreste. Vff. haben diesen Zerfall dazu benutzt, um auf anderen Wegen nicht zugängliche tertiäre Basen zu gewinnen. — Das *Benzoylderiv. des Diphenyläthylamins*, $(C_6H_5CH_2CH_2)_2NCOC_6H_5$, gibt mit PCl_5 bei 160°, Dest. im Vakuum u. Verseifen mit konz. HCl β -Phenyläthylchlorid. — Phenyläthylamin (3 Mol.) gibt mit der Mesoform des α, α' -Dibromadipinsäureesters (1 Mol.) in Ggw. von Chlf. u. Behandlung mit HCl u. Ä. den *Diäthylester der α, α' -Diphenäthyl-diaminoadipinsäure*, $C_{22}H_{26}OCO \cdot CH(NHCH_2CH_2C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NHCH_2CH_2C_6H_5)CO \cdot OC_2H_5$, die freie Säure $C_{22}H_{26}O_4N_2$ ist ll. in h., wl. in k. W., Nadeln, F. 118°, u. den *N-Phenyläthyl- α, α' -dicarbonsäureäthylester des Pyrrolidins*, $C_{18}H_{25}O_4N$, Kp.₁₄ 212 bis 214°; $C_{18}H_{25}O_4N_2Cl_2Pt$: F. 160—161° (Zers.). — *N-Phenyläthyl- α, α' -pyrrolidindicarbonsäure*, $C_{14}H_{17}O_4N$, aus W., färbt sich um 215° braun, zers. sich unter CO_2 -Abspaltung; wl. in W. u. k. A., l. in überschüssigen Mineralsäuren; gibt beim Eindampfen der Lsg. in HCl die Aminodicarbonsäure zurück; mit alkoh. HCl u. Ä. das Chlorhydrat $C_{14}H_{18}O_4NCl$; F. 177—178°. — Die Dicarbonsäure gibt bei der Trockendest. im luftverd. Raum *Phenyläthylpyrrolidin*, $C_{12}H_{17}N$; Kp.₂₁ 138—139°; Pikrat $C_{18}H_{20}O_7N_4$: aus A., F. 139—140°; Jodmethylat: wl. in k. W., ll. in A.,

F. 143°. — Das Jodmethylat gibt nach Behandlung mit Ag_2O u. Dest. *Styrol* u. *N-Methylpyrrolidin*. — Der N-Phenyläthyl- α,α' -bicarbonensäureäthylester des Pyrrolidins gibt mit Na u. A. das α,α' -Dioxymethyl-N-phenyläthylpyrrolidin, $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}$; Kp.₁₈ 225°; $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}\cdot\text{HCl}$: aus A., F. 127—129°; Pikrat: F. 103—111°. — *o-Xylylenbromid* erhält man aus *o-Tolunitril* durch Hydrieren mit Ni u. H, Umsetzen mit HNO_3 zum Alkohol, Behandeln mit rauch. HBr u. Br. — Dimethylphenyläthylamin gibt mit *o-Xylylenbromid* in Ggw. von Chlf. das Bromid $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{Br}_2$ (I), F. 206°, zwl. in W. — Gibt nach der Behandlung mit Ag_2O u. Dest. *Styrol* u. *Tetramethyl-o-xylylendiamin*, $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_2$, Kp.₁₄ 105—106°; Pikrat $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{O}_{14}\text{N}_8$; wl. in A., gelbe Nadeln, F. 187—188°; Jodmethylat $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{J}_2$: ll. in W., wl. in A., Nadeln,



F. 219° (Zers.). — Neben dem Tetramethylxylylendiamin entstehen kleine Mengen des Alkamins $\text{OH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ oder des Dimethylphenyläthylamins. — *1,5-Dibrompentan* u. *Dimethylphenyläthylamin* geben auf dem Wasserbade das diquartäre Bromid $\text{C}_{23}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{Br}_2 = \text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{Br})(\text{CH}_3)_2\text{---}(\text{CH}_2)_5\text{---N}(\text{Br})(\text{CH}_3)_2\cdot(\text{CH}_2)_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, aus A. + Ä., erweicht bei 119°, F. 121°. — Gibt nach dem Ersatz des Br durch OH *Styrol* u. *Tetramethylcadaverin*, $(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot(\text{CH}_2)_5\cdot\text{N}(\text{OH}_2)_2$; Pikrat $\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{O}_{14}\text{N}_8$: F. 149°, wobei aber der Zerfall durch eine Nebenrk. kompliziert wird. (LIEBIGS Ann. 436. 262—73. Frankfurt a. M., Univ.) BUSCH.

K. H. Bauer und K. Bühler, *Über tertiäre Aminoketone und ihre Anwendung zu Ringsynthesen*. Tertiäre Aminoketone vom Typus $\text{Ar}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{Ar})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{R}$ können durch Abspaltung von W. zur B. sowohl eines Isochinolin- als eines Indolringes führen. Aus dem aus Monochloraceton u. Benzylanilin erhältlichen *Phenylbenzylaminoacetone* entstand eine Verb. vom F. 75°, die violette Fichtenspanrk. gab u. mit KMnO_4 nur Benzoesäure, weder Phthalsäure noch Phthalonsäure lieferte, vermutlich also *N-Benzylskatol*. *Benzylphenylaminoacetophenon* lieferte schon bei seiner Darst. aus Benzylanilin u. ω -Bromacetophenon unter Abspaltung von W. *N-Benzylphenylindol*, aus dem bei Dest. über Zn-Staub Toluol u. unter Wanderung des C_6H_5 2-Phenylindol entstanden. Selbst wenn durch Einführung von OH in p-Stellung zu dem H-Atom, das bei B. eines Isochinolinderiv. in Rk. treten sollte, dieses besonders reaktionsfähig gemacht wurde, also bei Verwendung von *m-Oxybenzylanilin* zur Kondensation mit ω -Bromacetophenon, entstand aus dem zunächst anzunehmenden *m-Oxybenzylphenylaminoacetophenon* lediglich das entsprechende Indolderiv., ebenso aus *4-Oxybenzylanilin-3-carbonsäuremethylester* u. Chloraceton *N-3-Carbomethoxy-4-oxybenzylskatol*.

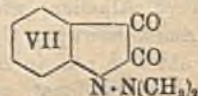
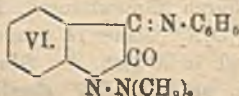
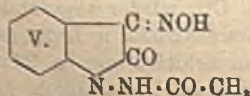
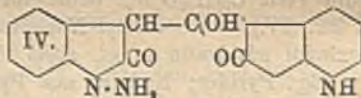
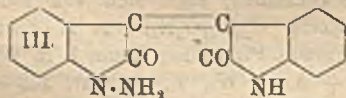
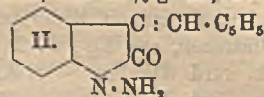
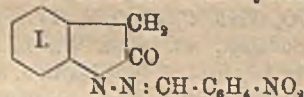
Benzylphenylaminoacetone, $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{ON} = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$, gelbes Öl, Kp. 320—334°. *Chlorhydrat*, Krystalle (aus A.), F. 193°. (Nebenprod. *Benzylanilinchlorhydrat*, F. 197°). — *1-Benzyl-3-methylindol*, *N-Benzylskatol*, $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}$, aus dem vorigen mit P_2O_5 in sd. Xylol, Krystalle (aus $\text{CH}_3\cdot\text{OH}$), F. 75°, Kp. 340—350°, weder durch Na in A. noch durch Zn-Staub in Essigsäure oder A. reduzierbar. *Chlorhydrat* nur als dunkles Öl erhalten. *Pikrat*, braune Prismen aus Ä., F. 167°. — *1-Benzyl-3-phenylindol* $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N}$, Nadeln (aus A.), F. 108°, ll. in Ä., A., $\text{CH}_3\cdot\text{OH}$, Bzl., Chlf. u. Eg. Kuppelt mit Benzoldiazoniumchlorid zu dunkelrotem Öl. *Chlorhydrat*, krystallin., F. 160°. — *m-Oxybenzylanilin*, aus *m-Oxybenzylidensanilin* mit Na-Amalgam in A., Prismen (aus verd. A.), F. 103—104°, ll. in $\text{CH}_3\cdot\text{OH}$, A., Bzl., Chlf. u. Aceton, fast unl. in k. Lg., unl. in W. — *1-m-Oxybenzyl-3-phenylindol*, $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{ON}$, rhomboedr. Krystalle (aus A.), F. 148—149°, ll. in Eg., Aceton, Chlf., bei Erwärmen l. in A., Ä. u. Bzl., und in wss. HCl, bildet auch in äth. Lsg. mit gasförmigem HCl kein Salz. *Pikrat*, Prismen, F. 112°. — *5-Chlormethylsalicylsäuremethylester*, $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2\text{Cl}$, aus Wintergrünöl u. Chlormethyl-

äther in Ggw. von konz. HCl, Nadeln (aus Lg.), F. 68°, ll. in Ä., A., Bzl. u. Chlf. *Methyläther*, $C_{11}H_{11}O_2Cl$, Öl, Kp., 165–170°. — *Methyläther des 5-Oxymethylsalicylsäuremethylesters*, $C_{10}H_{12}O_4$, aus dem vorigen bei Kochen mit Lsg. von Na in absol. $CH_3 \cdot OH$, Nadeln, F. 118°, ll. in Ä., Aceton u. Eg., in w. A. u. Bzl. — *5-Aminomethylsalicylsäuremethylester*, $C_9H_{11}O_3N$, aus der Cl-Verb. in Ä mit trockenem NH_3 -Gas, nur als Öl erhalten. *Chlorhydrat*, Krystalle (aus $CH_3 \cdot OH$), Erweichen 118°, F. 122°, in wss. Lsg. in der Wärme dissoziiert. *Phthalimidverb.*, prismenartige Krystalle, F. 160–162°. — *4-Oxybenzylamin-3-carbonsäuremethylester*, $O_{15}H_{15}O_3N$, aus 5-Chlormethylsalicylsäuremethylester u. $C_6H_5 \cdot NH_2$ in sd. Bzl., gelbliche Schuppen oder Nadelchen (aus A.), F. 107°, ll. in Ä., Bzl., Aceton u. Eg. — *N-[3-Carbomethoxy-4-oxybenzyl]-skatol*, $C_{18}H_{17}O_3$, Prismen (aus A.), F. 99–100°, ll. in Ä., Aceton u. Eg., l. in w. A. u. Bzl. (Arch. der Pharm. 262. 128–36. Stuttgart, Techn. Hochsch.)

SPIEGEL.

P. W. Neber und K. Keppler, *Über das N-Aminooxindol*. *N-[o-, m- oder p-Nitrobenzyliden]-phenylhydrazin-o-essigsäure*, $C_{15}H_{13}O_4N_3$, aus Phenylhydrazin-o-essigsäure u. o-, m- oder p-Nitrobenzaldehyd; fast unl. in W., ll. in w. A.; ll. in verd. Alkalien u. unter Entw. v. CO_2 in Sodalslg. mit roter Farbe; mit konz. NaOH entstehen zunächst die Na-Salze, l. beim Erhitzen. Spalten beim F. H_2O ab unter B. von (I). Aus 80%ig. A. bildet die o-Verb. orangefarbene Nadeln, F. 158°, die m-Verb. orangefarbene Blättchen, F. 166°, die p-Verb. scharlachrote Nadeln, F. 175°. — *N'-[o-, m- oder p-Nitrobenzyliden]-N-aminooxindol* (I), aus vorst. Verb. in sd. Eg.; o-Verb. F. 168–170°, m-: 160°, p-: 220–227°, unscharf. Gegen h. Mineralsäuren beständig, unl. in Alkalien. Die o-Verb. geht in Eg. mit Amylnitrit u. HCl bei ca. 30–40° in β -Isatoxim über. — *3-Benzyliden-N-aminooxindol*, $C_{15}H_{13}ON_2$ (II), aus N-Aminooxindol in absol. A. mit Benzaldehyd bei Siedetemp.; gelbe Krystalle, aus A., F. 116°. Gibt in A. mit Amylnitrit u. HCl *3-Benzylideno-xindol*; grüngelbe Nadeln, aus 60%ig. A., F. 172°. — *N'-Benzyliden-3-benzyliden-N-aminooxindol*, $C_{22}H_{17}ON_3$, aus (II) mit Benzaldehyd bei 180–200°; tiefgelbe Nadeln, aus Eg., F. 161°, sintert von 158° ab. — *N-Aminoisindigotin*, $C_{16}H_{11}O_2N_3$ (III), aus N-Aminooxindol u. Isatin in Eg.; gelbe Nadeln, aus 10%ig. A., F. 205–207°; l. in konz. H_2SO_4 mit tief roter Farbe; gibt die Indophenin-Rk. — Gibt mit h. 10%ig. KOH u. Ansäuern mit Mineralsäuren, Eg. oder CO_2 Verb. $C_{18}H_{15}O_3N_3$ (IV.), goldgelbe Blättchen, aus Eg., F. 234–236°; unl. in Sodalslg., wl. in sd. W., ll. in h. Eg. u. h. verd. Alkalien. — N-Aminooxindol gibt in h. absol. A. mit Isatin u. etwas Piperidin Verb. $C_{18}H_{15}O_3N_3$, elfenbeinfarbene Blättchen, zers. sich von 208° an; isomer mit (IV.). — *N'-Acetyl-N-aminoisindigotin*, $C_{18}H_{15}O_3N_3$, aus N'-Acetyl-N-aminooxindol mit Isatin in sd. absol. A. mit etwas Piperidin; kaum l. in W., A., ll. in h. Eg. Pyridin; Nadeln, aus Pyridin + A. + W., F. unscharf 303–306°; ll. in verd. Alkalien, wird durch Mineralsäuren, Eg. u. CO_2 wieder abgechieden. — *N-Aminoindirubin*, $C_{18}H_{11}O_2N_3$ (isomer III.), aus N-Aminooxindol u. Isatin- α -anil in sd. absol. A.; ll. in Ä., wl. in h. Bzl., A. Gibt beim Erhitzen von ca. 245° an ein violettes Sublimat, schm. bei 253–256° ziemlich unscharf; verd. alkoh. Lsgg. sind weinrot u. färben sich + verd. NaOH blau; entfärbt sich nach einiger Zeit. — *N'-Acetyl-N-aminoindirubin*, $C_{18}H_{13}O_2N_3$, aus N'-Acetyl-N-aminooxindol u. Isatin- α -anil in sd. absol. A.; rotviolette Nadelchen, aus sd. A., gibt beim Erhitzen ein rötlich-braunes Sublimat, F. unscharf 299–302°; verd. alkoh. Lsgg. mit verd. NaOH dieselbe Rk. wie N'-Aminoindirubin. Entsteht auch aus N-Aminoindirubin mit sd. Essigsäureanhydrid. — *N'-Acetyl-N-aminooxindol*, $C_{11}H_{10}O_2N_2 + H_2O$, aus N'-Aminooxindol in h. Essigsäureanhydrid u. Kochen mit W. Nadeln, aus sd. W., spalten beim Erhitzen W. ab, F. 186–187°; sll. in verd. Alkalien, wird daraus durch Mineralsäuren, Essigsäure, CO_2 abgechieden. Seine k., gesätt., wss. Lsg. reduziert ammoniakal. Ag-Lsg. erst nach einigem Stehen. — *N-Benzoyl-N-aminooxindol*, $C_{12}H_{12}O_2N_2$, aus N-Amino-

oxindol in h. Pyridin mit C_6H_5COCl ; Tafeln, aus 50%ig. A., F. 189°. — *N'-Acetyl-N-amino-β-isatoxim*, $C_{10}H_9O_2N_2$ (V.), aus krystallwasserfreiem *N'-Acetyl-N-amino-oxindol* in h. Eg., Abkühlen auf 15–20° u. Versetzen mit Amylnitrit u. konz. HCl; hellgrüne Nadeln, aus 60%ig. Essigsäure, F. 245–246° (Gasentw.); unl. in Ä., wl. in h. W., l. in h. Eg. u. A.; sl. mit roter Farbe in verd. Alkalien; wird daraus durch Mineralsäuren u. Eg. ausgeschieden. Gibt beim Kochen mit verd. H_2SO_4 *Indazolcarbonsäure*, aus 20%ig. Essigsäure, F. 259–260°. — *N-Aminoisatin-3-anil*, $C_{14}H_{11}ON_2$, aus *N-Amino-oxindol* in absol. A. mit Nitrosobenzol u. etwas Piperidin bei ca. 60°; gelbe Nadeln, aus A., färbt sich beim Erhitzen orange, F. 167°; gibt mit HNO_2 *Isatin-3-anil-N'-Acetyl-N-aminoisatin-3-p-dimethylaminoanil*, $C_{18}H_{15}O_2N_4$ (analog R. STOLLÉ nach Privatmitteilung), aus *N-Acetyl-N-amino-oxindol* in absol. A. mit p-Nitroso-N-dimethylanilin u. Na in A. u. Versetzen des Na-Salzes, unl. in Ä., wl. in k. A., sl. mit tieferer Farbe in W., fast schwarze Krystalle, aus W. + Pyridin, gibt von ca. 200° ab ein violettes Sublimat, F. 214°; ll. in A., Pyridin, h. Bzl., kaum l. in Lg., W.; die Lsgg. sind tief violett gefärbt. — Das nicht acetylierte *N-Amino-oxindol* gibt mit p-Nitroso-N-dimethylanilin das Na-Salz der *Indazolcarbonsäure*. — *N'-Methyl-N'-acetyl-N-amino-oxindol*, $C_{11}H_{11}O_2N_2$, aus krystallwasserfreiem *N'-Acetyl-N-amino-oxindol* mit 10%ig. KOH u. Dimethylsulfat in A.; Tafeln, aus A., F. 146°; ll. in ganz verd. A., Ä. u. organ. Lösungsm. — *N'-Methyl-N'-acetyl-N-amino-β-isatoxim*, $C_{11}H_{11}O_2N_2$, aus *N'-Methyl-N'-acetyl-N-amino-oxindol* in A. mit Amylnitrit u. konz. HCl bei 30–40°; grünlichgelbe Nadeln, aus 20%ig. Essigsäure, F. 192–194°; wl. in h. W., ll. in A., Eg.; sl. in Laugen. — *N'-Methyl-N'-acetyl-N-amino-β-isatoxim-methyläther*, $C_{12}H_{13}O_2N_2$, aus *N'-Methyl-N'-acetyl-N-amino-β-isatoxim* in 10%ig. KOH mit Dimethylsulfat; gelbbraune Tafeln, aus 40%ig. Essigsäure, F. 205–207°; unl. in k. verd. Laugen, wl. in h. W. ll. in A. u. Eg.; geht beim Kochen mit verd. Laugen allmählich in Lsg. Entsteht auch beim Methylieren von *N'-Acetyl-N-amino-β-isatoxim*. — *2-Methylindazol-3-carbonsäure*, $C_8H_7O_2N_2$, aus *N'-Methyl-N'-acetyl-N-amino-β-isatoxim* beim Kochen mit konz. H_2SO_4 + W.; farblose Flitter aus Eg., F. 215° (CO_2 -Entw.); wl. in h. W., h. A., ll. in Eg. — *N'-Dimethyl-N-amino-oxindol*, $C_{10}H_{12}ON_2$, aus *N-Amino-oxindol* u. wasserfreier Soda mit Dimethylsulfat; weiße Blättchen, aus 30%ig. A., F. 81°. —

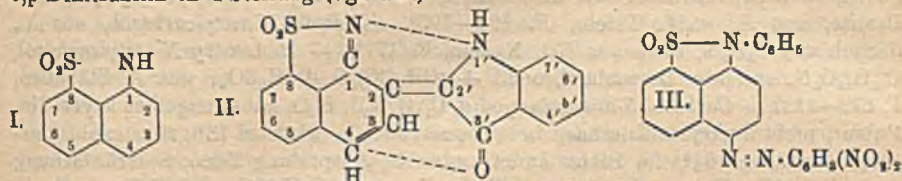


N'-Dimethyl-N-aminoisatin-3-anil, $C_{16}H_{15}ON_2$ (VI.), aus *N'-Dimethyl-N-amino-oxindol* in absol. A. mit Nitrosobenzol u. etwas Piperidin; orangefarbene Spieße, aus verd. A., F. 125°. — *N'-Dimethyl-N-aminoisatin*, $C_{10}H_{10}O_2N_2$ (VII.), aus (VI.) mit A. u. verd. HCl auf dem Wasserbade; dunkelrote Nadelchen, aus Eg., F. 239°. — *N'-Dimethyl-N-amino-β-isatoxim*, $C_{10}H_{11}O_2N_2$, aus *N'-Dimethyl-N-amino-oxindol* in Eg. mit Amylnitrit u. konz. HCl; gelbe Nadeln, aus 20%ig. Essigsäure, F. 166–167°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 778–87. Tübingen, Univ.)

BUSCH.

W. König und E. Wagner, *Über einige Derivate des 1,8-Naphthsultams*. Die weitgehende Ähnlichkeit des 1,8-Naphthsultams (I.) mit dem α-Naphthol zeigt sich auch darin, daß sich das formale Analogon des 2-Naphthalin-2-indolindigos, das

innere Anhydrid der 8-Sulfonsäure des 1-Imino-2-naphthalin-2'-indolindigos (kurz: 2-Naphthsultam-2'-indolindigo) (II.) nach den Friedländerschen Methoden darstellen läßt u. daß beide Farbstoffe die erwartete Ähnlichkeit zeigen. Der 2-Naphthsultam-2'-indolindigo ist inzwischen von FRIEDLÄNDER u. SANDER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 637; C. 1924. I. 2514) beschrieben worden. Doch haben Vf. abweichende spektroskop. Werte gefunden. Der Farbstoff läßt sich nicht verküpfen, weil er von Alkali leicht unter B. des Aldehyds der 1,8-Naphthsultam-2-carbonsäure (vgl. I.) neben Anthranilsäure zerlegt wird. Dagegen läßt sich 2-Naphthsultam-2'-(5',7'-dibrom)-indolindigo (vgl. II.) leidlich verküpfen u. färbt indigoartig, aber stumpfer. Die Analogie mit den entsprechenden α -Naphtholderivv. fand sich auch beim *N*-Phenyl- u. *N-p*-Tolyl-1,8-naphthsultam bestätigt. Diese Verb. kuppeln mit diazotiertem *o,p*-Dinitranilin in 4-Stellung (vgl. III.).



Versuche. 2-Naphthsultam-2'-indolindigo, $C_{18}H_{10}O_2N_2S$ (II.). Aus α -Isatinanilid u. Naphthsultam mit sd. Acetanhydrid. Krystalle aus Nitrobenzol, Zers. über 360° . — 2-Naphthsultam-2'-(5',7'-dibrom)-indolindigo, $C_{18}H_8O_2N_2Br_2S$. Aus 5,7-Dibromisatinchlorid u. Naphthsultam. Dunkelblaue Nadeln aus Nitrobenzol. Sublimiert bei ca. 200° . — Aldehyd der 1,8-Naphthsultam-2-carbonsäure, $C_{11}H_7O_2NS$. Kryställchen, Zers. über 200° (Braunfärbung), ll. in den meisten organ. Solvenzien. Die alkal. Lsg. ist gelb u. fluoresciert schwach grün. Reduziert Fehlingsche Lsg. u. ammoniakal. $AgNO_3$. — *N*-Phenylnaphthsultam, $C_{16}H_{11}O_2NS$. Aus dem K-Salz der *N*-Phenyl-1-naphthylamin-8-sulfosäure mit $POCl_3$ (130°), Nadeln aus A., F. 158° , unl. in W., ll. in h. A., sl. in Eg. — *N-p*-Tolylnaphthsultam, $C_{17}H_{13}O_2NS$, Nadeln, F. 152° , zwl. in A. — 4-(2',4'-Dinitro)-benzolazo-*N*-phenyl-1,8-naphthsultam, $C_{22}H_{15}O_6N_5S$ (III.). Grünglänzende, rotbraune Nadeln aus Eg. F. 240° , wl. in A. mit gelbroter Farbe, die mit Alkali röt, violett, blau u. beim Kochen schließlich grün wird. — 4-(2',4'-Dinitro)-benzolazo-*N-p*-tolyl-1,8-naphthsultam, $C_{23}H_{15}O_6N_5S$. Analog. F. 195° . — 4-Nitro-*N*-phenyl-1,8-naphthsultam, $C_{16}H_{11}O_2N_2S$. Beim Nitrieren in Eg. Gelbe Nadeln aus Eg. + W. F. 200° , ll. in h. A., rotgelb l. in wss. Alkali. — 4-Amino-*N*-phenyl-1,8-naphthsultam, $C_{16}H_{13}O_2N_2S$. Durch Red. mit Sn + HCl zu sd. verd. A. Tiefgelbe, lanzettförmige Krystalle aus A. F. 185° . Läßt sich diazotieren u. kuppeln. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1056—61. Dresden, Techn. Hochschule.)

POSNER.

Stanley Horwood Tucker, Bildung von 3-Halogencarbazolen aus Carbazol-3-diazoniumhaloiden. Durch Zufügen wss. Lsgg. von Carbazol-3-diazoniumchlorid zu Lsgg. von KBr oder KJ werden Carbazol-3-diazoniumbromid bzw. Jodid erhalten. Durch Behandeln mit Cu geht ersteres über in 3-Bromcarbazol, letzteres gibt schon durch einfaches Lösen in Aceton 3-Jodcarbazol.

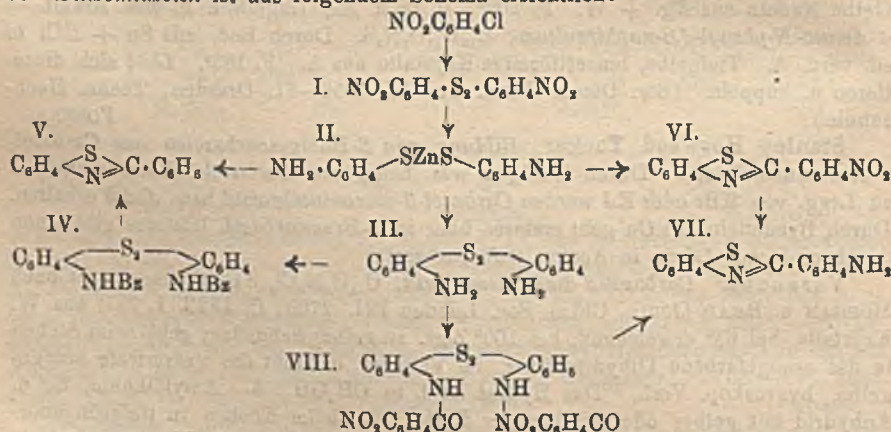
Versuche. Carbazol-3-diazoniumchlorid, $C_{12}H_8N_2Cl$, $3H_2O$, dargestellt nach MORGAN u. READ (Journ. Chem. Soc. London 121. 2709; C. 1923. I. 757) aus W. Krystalle, bei 63° erweichend, bei 100° Zers. zu gelber Schmelze; geht beim Stehen in das orangefarbene Dihydrat über, im Vakuum entsteht die wasserfreie orange-gelbe, hygroskop. Verb. Das Hydrat ist l. in CH_3OH , A., Amylalkohol, Eg u. Anhydrid mit gelber oder hellbrauner Farbe, die beim Kochen in tiefgrün übergeht. Lsgg. in Aceton u. Methyläthylketon (gelb) bleiben beim Kp. unverändert; Lsg. in Pyridin u. anderen Basen scharlachrot. — 3-Chlorcarbazol aus dem Dihydrat

des vorigen in Aceton + Cu-Bronze; nach Eingießen in W. (grüner Nd.) mit CCl_4 extrahiert, hieraus zunächst Carbazol; Filtrat nach Verdampfen in $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ + wenig H_2SO_4 gel., hieraus 3-Chlor-N-acetylcabazol, aus CH_3COOH F. 124, geringe Veränderung bei 120° ; durch Hydrolyse hieraus die Cl-Verb. aus A. Tafeln, F. 195°. — Carbazol-3-diazoniumbromid, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_3\text{Br}$, $2\text{H}_2\text{O}$, aus 3-Aminocabazol in HBr-Lsg. + NaNO_2 oder nach der oben genannten Methode, aus w. W. gelbe Nadeln, F. 110° , bei 95° schwach grün werdend; l. in sd. Aceton, $\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$, A., CH_3OH ohne Zers., wl. in $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$; l. in Amylalkohol mit grüner Farbe, die bald in braun übergeht; Lsgg. in $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ u. $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$ dunkelrot; in Cyclohexanon tief rotviolett, bald braun werdend; die gefärbten Lsgg. entwickeln beim Kp. N_2 ; im Vakuum über konz. H_2SO_4 wird Krystallwasser abgegeben. — 3-Bromcabazol aus dem Dihydrat des vorigen in $\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$ + Cu-Bronze, aus A. weiße Tafeln, F. 194–195°. — Brom-N-acetylcabazol, aus A., danach aus $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$, dann aus Bal. Nadeln, F. 127° . — 3-Acetoxy-N-acetylcabazol, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{N}$, aus dem Diazoniumbromid + $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ + H_2SO_4 , aus A. Stäbchen, F. 112 – 113° . — Carbazol-3-diazoniumjodid, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_3\text{J}$, H_2O , kanariengelbes krystallin. Pulver, nicht umkrystallisierbar, da leicht zeretzlich, wird bei 73° grün, explosionsartige Zers. bei 81° , im Licht findet unter N_2 -Abspaltung Zers. u. Grünfärbung statt; mit NH_4OH entsteht eine rote Verb.; Lsgg. in $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ u. $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ scharlachrot; in A. u. Chlf. grün; in CH_3OH , A., Aceton, Eg u. $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ schwach braun, freies J enthalten; in $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ auf Zugabe von wenig konz. H_2SO_4 bläulich, beim Erwärmen ziegelrot; unl. in Dichloräthylen, wl. in Ä. u. PÄ. — 3-Jodcabazol, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{NJ}$, aus A. Tafeln, F. 192–194°. — 3-Jod-N-acetylcabazol, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{ONJ}$, aus A. Nadeln, F. 145–147°. (Journ. Chem. Soc. London 125. 1144 bis 1148. Glasgow, Univ.)

HABERLAND.

Helmuth Reinwein, *Geben Kreatin und Kreatinin die Diazoreaktion?* Vf. verneint die Frage u. führt das Eintreten der Paulyischen Diazork. auf Verunreinigung durch Imidazolverb. (Histidin) zurück. In allen vom Vf. untersuchten Kreatinin- u. Kreatinpräparaten (aus Harn oder Fleisch dargestellt) bleibt die Rk. nach öfterem Umkrystallisieren aus. (Ztschr. f. Biologie 81. 49–50. Würzburg, Univ.) HABERL.

Marston Taylor Bogert und Foster Dee Snell, *Untersuchungen über Thiazole*. IV. *Synthese von Benzothiazolen aus Orthonitrochlorbenzol*. (Vgl. BOGERT u. MANDELBAUM, Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 3045; C. 1924. I. 1512.) Die Darst. von Benzothiazolen ist aus folgendem Schema ersichtlich:

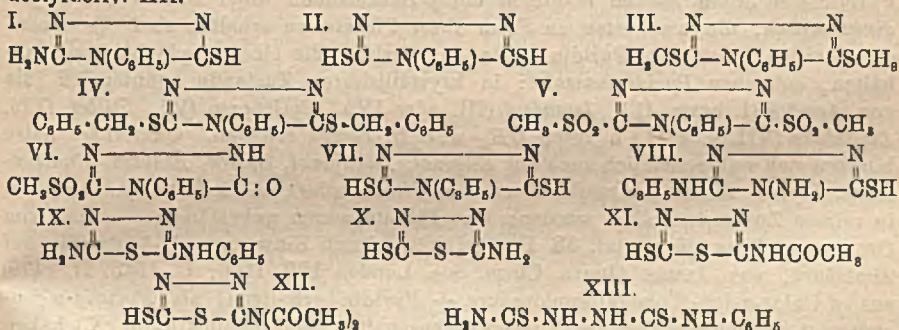


Versuche. *o*-Nitrophenyldisulfid (I), Darst. nach WOHLFAHRT (Journ. f. prakt. Ch. 68. 553 [1902]), F. 195° (korr.). — Zinksalz des *o*-Aminophenylmercaptans,

$C_{11}H_{13}N_2S_2Zn$ (II.), aus I. in w. Eg. + Zn-Staub, mikrokristallin. M. — *o*-Aminophenyldisulfid, aus II. in konz. NH_4OH mittels Durchleiten von Luft, aus A. hellgelbe Tafeln, F. 93°. — *o*-Benzoylaminophenyldisulfid, $C_{20}H_{20}O_2N_2S_2$ (IV.), aus 50%ig. A. Nadeln, F. 142,6° (korr.), ll. in w. A., iso-Amylalkohol, CCl_4 , Aceton, Eg., Chlf., Toluol, wl. in CS_2 , swl. in Ä. — 2-Phenylbenzothiazol (V.), aus II. durch Kochen mit C_6H_5COCl oder aus IV. mittels $Sn + HCl$, aus A. F. 114° (korr.). — 2-*p*-Nitrophenylbenzothiazol, $C_{18}H_{15}O_2N_2S$ (VI.), aus II. + $p-NO_2 \cdot C_6H_4COCl$ bei 100°, aus A. Nadeln, F. 231° (korr.), ll. in konz. HCl , beim Verdünnen hellgelber, flockiger Nd.; unl. in Ä., CCl_4 , Bzl., wl. in k. A. u. Aceton, l. in Chlf., iso-Amylalkohol, Eg. — 2-*p*-Aminophenylbenzothiazol, $C_{18}H_{16}N_2S$ (VII.), aus VI. mittels $Sn + sd. HCl$, aus A. Nadeln, F. 155° (korr.); alkoh. Lsg. fluoresciert blau; wl. in w. W. — *o*,*p*-Nitrobenzoylaminophenyldisulfid, $C_{22}H_{18}O_6N_4S_2$ (VIII.), aus III. in Ä. + $p-NO_2 \cdot C_6H_4COCl$, aus A. hellgelbe prismat. Krystalle, F. 213° (korr.) unter Zers., nach nochmaligem Umkristallisieren Zers. bei 217°; Löslichkeit wie VI., jedoch unl. in konz. HCl ; durch Red. mit $Sn + HCl$ (sd.) entsteht VII. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 1308—11. New York, Columbia Univ.)

HABELLAND.

E. Fromm und P. Jokl, *Abkömmlinge von einfach und doppelt substituierten Hydrazodithiocarbonamiden*. Hydrazinhydrat wirkt auf Monophenylhydrazodithiocarbonamid (XIII.) ebenso wie auf Diphenylhydrazodithiocarbonamid (vgl. FROMM, LAYER u. NERZ, LIEBIGS Ann. 433. 1; C. 1924. I. 190) spaltend wie Alkali (ohne selbst in die Rk. einzutreten), wobei unter Abspaltung von H_2S u. NH_3 das Triazol I. (vgl. ARNDT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 345; C. 1922. I. 749) u. 4-Phenyl-3,5-dithiotriazol (II.) entstehen. II. liefert das Dithiomethylderiv. III. u. das Dithiobenzylderiv. IV. III. läßt sich zum Sulfon V. oxydieren, welches bei Einw. von KOH unter Verlust einer Methylsulfongruppe das Oxytriazol VI. liefert. — Auch auf Diallylhydrazodithiocarbonamid wirkt Hydrazinhydrat als Alkali, wobei VII. entsteht. — Bei Monoallylhydrazodithiocarbonamid findet Eintritt von Hydrazin unter Abspaltung von NH_3 u. H_2S statt. Hierbei entsteht 3-Allylamino-4-amino-5-thiotriazol (VIII.). — XIII. gibt mit H_2O_2 in alkal. Lsg. 3-Amino-5-phenylaminothiothiazol (IX.) u. mit $HCl + Eg.$ 3-Thio-5-aminothiothiazol (X.), das sogleich zu XI. acetyliert wird. X. u. XI. geben beim Kochen mit überschüssigem Eg. das Diacetylderiv. XII.

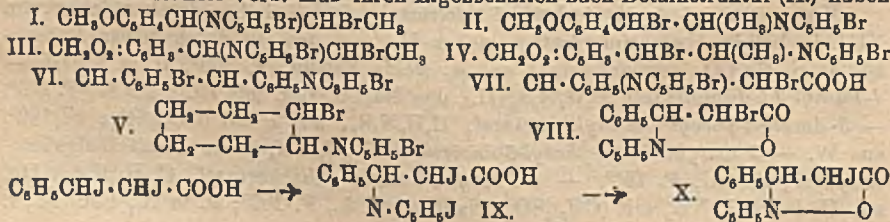


Versuche. 3-Amino-4-phenyl-5-thiotriazol, $C_8H_8N_4S$ (I.), durch Kochen von XIII. in 10%ig. Hydrazinhydratlsg. neben II., von dem es durch dessen Löslichkeit in n. Na_2CO_3 getrennt wird; aus A. weiße Nadeln, F. 268°, ll. in $NaOH$. — 4-Phenyl-3,5-dithiotriazol, $C_8H_7N_2S_2$ (II.), aus Na_2CO_3 -Lsg. mit HCl ; aus A., F. 216°. — 3-Amino-4-phenyl-5-methylthiotriazol, $C_9H_9N_4S_2$, aus I. mit $(CH_3)_2SO_4$; F. 180°, aus W. — 3-Acetylamino-4-phenyl-5-thiotriazol, $C_{10}H_{10}ON_4S$, aus I. mit Essigsäureanhydrid; aus A., F. 187°. — 4-Phenyl-3,5-dimethyldithiotriazol, $C_{10}H_{11}N_2S_2$ (III.), aus II. in verd. NH_3 mit $(CH_3)_2SO_4$; Nadeln aus A., F. 132°; ll. in A., Bzl., Ä.; l.

in W., PAe. — 4-Phenyl-3,5-dimethyldisulfontriazol, $C_{10}H_{11}O_4N_3S_2$ (V.). Aus III. in Ä. mit $KMnO_4 + H_2SO_4$; aus A., F. 218°; l. in A., wl. in Ä., W. — 4-Phenyl-3,5-dibenzylthiotriazol, $C_{22}H_{19}N_3S_2$ (IV.). Aus II. in Na-Alkoholat mit Benzylchlorid; aus A., F. 110°. — 3-Methylsulfon-4-phenyl-5-oxytriazol, $C_9H_9O_3N_3S$ (VI.). V. in 2-n. NaOH wird nach $\frac{1}{2}$ -std. Erhitzen mit verd. HCl angesäuert; Prismen aus A., F. 221°; II. in A. u. W. — 4-Allyl-3,5-dithiotriazol, $C_8H_7N_3S_2$ (VII.). Darat. analog I.; aus W., F. 148°. — 4-Allyl-3,5-dithiotriazolbleimercaptid, $C_8H_5N_3S_2Pb$, bzw. -mercurimercaptid, $C_8H_5N_3S_2Hg$, F. 290° bzw. 188° (sintert bei 150°). In organ. Lösungsm. unl. — 4-Allyl-3,5-dithiotriazolpolysulfid, $C_8H_5N_3S_2$, aus VII. mit Bromwasser; gelbe Krystalle aus A., F. 175°. — 3-Allylamino-4-amino-5-thiotriazol, $C_8H_9N_3S$ (VIII.). Analog VII. aus Monoallylhydrazodithiodicarbonamid; weiße Prismen aus W., F. 202°, l. in W. u. A., wl. in Ä. — 3-Allylamino-4-benzalamino-5-thiotriazol, $C_{12}H_{13}N_3S$, aus VIII. mit Benzaldehyd; weiße Nadeln aus A., F. 204°, l. in NaOH mit gelber Farbe. — 3-Amino-5-phenylaminothiobiazol, $C_8H_8N_2S$ (IX.). 4,5 g XIII. in 20 ccm 2-n. NaOH gel., mit $1\frac{1}{2}$ ig. H_2O versetzt. Lsg. wird kirschrot, verblaßt dann unter Erwärmen. Ausbeute schlecht, da Hauptmenge des Carbonamids in I. geht; aus A., F. 205°, l. in W., wl. in Ä. — 3-Benzalamino-5-phenylaminothiobiazol, $C_{16}H_{15}N_2S$, aus IX. mit C_6H_5CHO ; gelbe Nadeln aus A., F. 238°. — 3-Benzoylamino-5-phenylaminothiobiazol, $C_{18}H_{15}ON_2S$, aus IX. nach SCHOTTEN-BAUMANN; aus A., F. 278°. — 3-Diacetylamino-5-phenylaminothiobiazol, $C_{14}H_{13}O_2N_2S$, aus IX. mit überschüssigem Essigsäureanhydrid; aus A., F. 264°. — 3-Thio-5-acetylaminothiobiazol, $C_8H_7ON_2S_2$ (XI.), aus XIII. mit HCl + Eg.; aus A., F. 282°, l. in A. u. Eg., wl. in Ä. — 3-Benzylthio-5-acetylaminothiobiazol, $C_{11}H_{11}ON_2S_2$, aus XI. in Alkoholat + Benzylchlorid; weiße Nadeln aus A., F. 164°. — 3-Thio-5-acetylaminothiobiazolbleimercaptid, $C_8H_5O_2N_2S_2Pb$, aus XI., F. unter Zers. 250°. — 3-Thio-5-diacetylaminothiobiazol, $C_{10}H_7O_2N_2S_2$ (XII.), aus XI. mit überschüssigem Essigsäureanhydrid; weiße Nadeln aus A., F. 202°. (Monatshefte f. Chemie 44. 297–305. Wien, Univ.)

A. R. F. HESSE.

Edward de Barry Barnett, James Wilfred Cook und William Charles Peck, *Die Bildung von quaternären Ammoniumsalzen*. Teil II. (I. vgl. BARNETT, COOK u. DRISCOLL, Journ. Chem. Soc. London 123. 503; C. 1923. I. 1588.) Die Pyridinsalze organ. Säuren reagieren mit p-Benzochinon unter B. von Chinolpyridiniumsalzen, die am besten in Form ihrer Pikrate zu erhalten sind. — Durch gleichzeitige Einw. von Pyridin u. Br auf Verb., die eine Äthylenbindung enthalten, entstehen Pyridiniumsalze; in kristallisiertem Zustande konnten Vff. die von Anethol (I. bzw. II.), Isosafrol (III. oder IV.), Cyclohexen (V.), Stilben (VI.), Zimtsäure (VII. u. VIII.) u. ihren CH_2 - u. C_2H_5 -Ethern erhalten. Quaternäre Salze bildeten sich wahrscheinlich auch mit Eugenol, Isoeugenol, Safrol, Äthylen, Undecensäure, Styrol, Malein-, Aconit-, Itacon- u. Citraconsäure, sie konnten jedoch nicht in reinem Zustande isoliert werden; ihre Pikrate waren unbeständig. — Die von ORTOLEVA (Gazz. chim. ital. 33. II. 51 [1903]) durch Einw. von J + Pyridin auf Zimtsäure, von JAMES (Journ. Chem. Soc. London 103. 1368; C. 1913. II. 1479) aus β Chlor- α -jod- β -phenylpropionsäure + Pyridin erhaltene, als Pyridin- α -jodcinnamat bezeichnete Verb. muß ihren Eigenschaften nach Betainstruktur (X.) haben



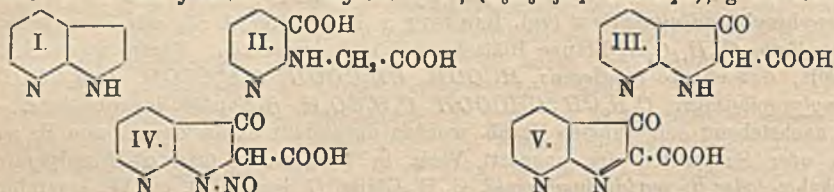
u. in der unten angegebenen Weise entstanden sein. Die Darst. einer Verb. IX. u. ihre Überführung in X. gelang nicht, dagegen wurde aus dem Br-Deriv. α -Brom- β -phenylpropionsäure- β -pyridiniumbromid erhalten, das leicht in die Betainform überführbar ist.

Versuche. Dioxypyridiniumsalze wurden dargestellt aus p-Benzochinon + der organ. Säure in überschüssigem Pyridin. Mit Pikrinsäure wurde erhalten *Dioxyphenylpyridiniumpikrat* (vgl. BARNETT u. Mitarbeiter, l. c.), mit Phenylessigsäure Verb. $C_{10}H_{17}O_4N$, braune Blättchen, F. 160°, hygroskop. Ferner wurde festgestellt, daß ebenso reagieren: $HCOOH$, CH_3COOH , C_2H_5COOH , C_6H_5COOH , *Phenylpropionsäure*, $C_6H_5OH:CHCOOH$, $C_6H_5SO_3H$, β -Naphthalinsulfonsäure. — Die nachstehend aufgeführten Verbb. wurden dargestellt durch Zugabe von Br zur Lsg. oder Suspension der ungesätt. Verb. in Pyridin: β - (oder α)-Bromdihydroanethol- α - (oder β)-pyridiniumbromid, $C_{15}H_{17}ONBr_2$ (I. bezw. II.), aus W. krytallin. Pulver, F. 170—172° (Zers.), mit sd. verd. NaOH entsteht ein braunes Harz u. Geruch nach Anethol. — β - (oder α)-Bromdihydrosafrol- α - (oder β)-pyridiniumbromid, $C_{18}H_{18}O_2NBr_2$ (III. bezw. IV.), aus W. oder A. Nadeln, F. 193° (Zers.), Verb. gegen NaOH wie voriges. — *1-Bromcyclohexan-2-pyridiniumbromid*, $C_{11}H_{15}NBr_2$ (V.), aus A. + Ä. weiße Nadeln, Sintern bei 110°, F. 165—170°, ll. in W., gegen sd. NaOH beständig; aus der Pyridinmutterlauge konnte durch Eingießen ein schweres Öl, anscheinend *1,2-Dibromcyclohexan*, gewonnen werden. — β -Brom- α,β -diphenyläthylpyridiniumbromid, $C_{19}H_{17}NBr_2$ (VI.), aus A. weiße Nadeln, F. 190—193°, wl. in sd. W., hierbei teilweise Zers., mit sd. NaOH entsteht ein braunes Harz, das in organ. Mitteln mit purpurroter Farbe l. ist. — β -Oxy- α,β -diphenyläthylpyridiniumbromid, $C_{19}H_{18}ONBr_2$, aus VI. durch Kochen mit $CaCO_3$ + W., aus A. + Ä. Nadeln, Sintern bei 170°, F. 238—240°, ll. in h. W. u. h. A., wss. Lsg. + sd. NaOH gibt C_6H_5CHO u. braunes Harz. — α -Brom- β -phenylpropionsäure- β -pyridiniumbromid, $C_{14}H_{18}O_2NBr_2$ (VII.), aus 20%ig. HBr F. 193—198° (Zers.), geht mit sd. W. über in das Betain, Verb. $C_{14}H_{18}O_2NBr$ (VIII.), kristallin. Pulver, F. 178—180°, unl. in organ. Mitteln, gibt mit sd. NaOH *Acetophenon* u. braunes Harz; bei eintägigem Stehen oder kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad entsteht α -Bromzimsäure. — *Methylester* von VII., $C_{18}H_{18}O_2NBr_2$, aus verd. HBr, danach aus A. weiße Nadeln, F. 178° (Zers.). — *Äthylester*, $C_{16}H_{17}O_2NBr_2$, aus A. + Ä. F. 157—158° (Zers.). Beide Ester geben mit h. 10%ig. NH_4OH die entsprechenden α -Bromzimsäureester (80—90%); Hydrolyse der Ester durch k. alkoh. KOH gibt α -Bromzimsäure; mit sd. alkoh. KOH entsteht *Phenylpropionsäure*. (Journ. Chem. Soc. London 125. 1035 bis 1040. Aldgate, Techn. Inst.)

HABERLAND.

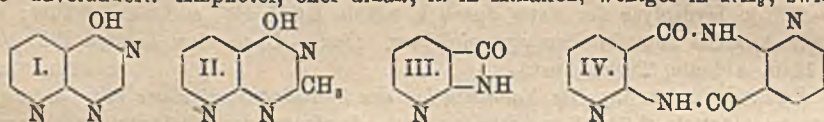
Ednard Sucharda, *Die Kondensation der 2-Aminonicotinsäure mit Chloressigsäure zu (Pyrrolo-4',5')-2,3-pyridinderivaten*. Derivate des übrigens unbekanntes (*Pyrrolo-4',5')-2,3-pyridins* (I.) wurden bisher noch nicht dargestellt. Als Ausgangsmaterial zur Darst. solcher Verbb. erwies sich *2-Aminonicotinsäure* als geeignet. Mit Chloressigsäure entsteht daraus *Pyridylglycin* (II.). Beim Erhitzen der wss. oder sauren Lsg. der Verb. II. geht diese in *Carboxy-2-oxo-1-[(dihydro-2',3'-pyrrolo-4',5')-2,3-pyridin]* (III.), ein Analogon der Indoxylsäure. Geht durch Erhitzen mit HNO_3 in *2-Oxynicotinsäure*, durch Einw. von HNO_3 in *Carboxy-2-oxo-1-nitroso-3-[(dihydro-2',3'-pyrrolo-4',5')-2,3-pyridin]* = IV. über. Die Nitroverb. verwandelt sich beim kurzen Erhitzen im Einschmelzerohr mit H_2SO_4 in die 2-Oxynicotinsäure, beim Erhitzen mit konz. H_2SO_4 ohne Druck in *2-Aminonicotinsäure*. Verb. III. wird durch Oxydationsmittel in schwach alkal. Medium leicht verändert. Durch Einw. von Luft, Ferricyankalium oder $KMnO_4$ bildete sich *Carboxy-2-oxo-1-[(dehydro-1',2'-dihydro-2',3'-pyrrolo-4',5')-2,3-pyridin]* = V. — *Pyridylglycin* (II.), mikrokryst., F. 218—219° u. Zers.; swl. in k. W. u. a. Solvenzien; ist stark sauer. — *Na-Salz* ($C_8H_7O_4N_2Na \cdot 3H_2O$), graue Nadeln; ll. in W. — *Carboxy-2-oxo-1-[(dihydro-2',3'-pyrrolo-4',5')-2,3-py-*

ridin (III.); gelbe Krystalle (aus wenig W. mit A.); F. 220° u. Zers.; ist amphoter, jedoch mehr bas.; gibt mit Mineralsäuren Salze; ll. in W.; sonst wl. Verändert sich an der Luft in neutraler u. alkal. Lsg., ohne aber das Analogon des Indigotins zu liefern. Gibt in ammoniakal. Lsg. mit Luft die Dehydroverb., nicht aber in Lsgg. starker Alkalien; desgl. bei Oxydation mit Ferricyankalium oder KMnO_4 unter B. der Dehydroverb. — *Hydrochlorid*, $(\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3\text{N}_2 \cdot \text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O})$; gelbe Nadeln;



ll. in W.; F. 284° u. Zers. — *Sulfat*, $(\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3\text{N}_2)_2\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; gelbe Krystalle; zll. in W.; F. 225° u. Zers. — *Carboxy-2-oxo-1-nitroso-3-[(dihydro-2',3'-pyrrolo-4',5')-2,3-pyridin]*, mikrokryt., zers. sich bei 250—260°; wl. in W. usw.; ist stark sauer; l. in Alkalien; gibt mit Säuren keine Verb. (s. a. oben). — *Carboxy-2-oxo-1-[(dehydro-1',2'-dihydro-2',3'-pyrrolo-4',5')-2,3-pyridin]*; rote Nadeln aus W.; F. 259—260° u. Zers.; wl. in W.; swl. in anderen Solvenzien; reagiert amphoter, aber mehr sauer; ll. in NH_3 u. Alkalien, schwieriger in verd. Säuren. Die Lsgg. sind violettrot. Färbt Wolle in saurer Lsg. Zers. sich beim Kochen mit Säuren oder Alkalien. L. in saurer Zinnchlorürlsg. unter Entfärbung; die mittels H_2S vom Sn befreite Lsg. regeneriert mit NH_3 u. Ferricyanid die Dehydrosäure. (Roczniki Chemji 3. 236—50. 1923. Lemberg, Techn. Hochschule.) SCHÖNFELD.

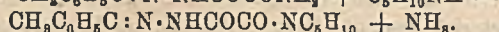
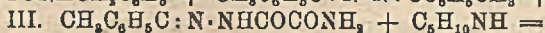
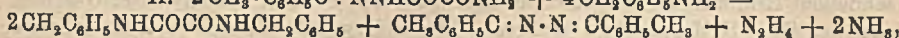
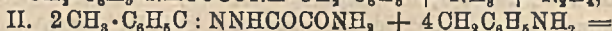
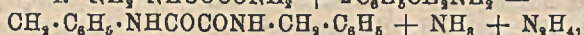
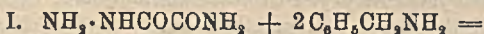
L. Klislecki und E. Sucharda, *Synthese einiger Derivate des (Pyrimidino 5',6')-2,3-pyridins und Darstellung des 2-Aminonicotinsäureanhydrids*. (Vgl. SUCHARDA vorst. Ref.). Die Kondensation von Form- bzw. Acetamid mit 2-Aminonicotinsäure führte zu den Verb. *Oxy-1-[(pyrimidino-5',6')-2,3-pyridin]* = I. u. zu *Methyl-3-oxy-1-[(pyrimidino-5',6')-2,3-pyridin]* = II. Die Kondensation von 2-Aminonicotinsäuremethylester mit Äthylacetat in Ggw. von Na führte nicht zum erwarteten 2,4-Dioxynaphthapyridin, sondern zum *Anhydrid der 2-Aminonicotinsäure* (III. oder IV., eher IV.). — *Oxy-1-[(pyrimidino 5',6')-2,3-pyridin]*; weiße Prismen, bleibt bei 385° unverändert. Amphoter, eher alkal.; ll. in Alkalien, weniger in NH_3 ; swl. in



W.; wl. in A. u. Toluol, leichter l. in Essigsäure. — *Hydrochlorid*, $(\text{C}_8\text{H}_6\text{ON}_3 \cdot \text{HCl})$; Krystalle; wl. in A.; zwl. in W.; ll. in konz. HCl . — *Methyl-3-oxy-1-[(pyrimidino-5',6')-2,3-pyridin]*; Nadeln; F. 258°; amphoter, eher alkal.; sl. in Säuren, Alkalien u. W.; ll. in A. u. Essigsäure; wl. in Toluol. — *Hydrochlorid*, $\text{C}_8\text{H}_7\text{ON}_3 \cdot \text{HCl}$, Nadeln; zwl. in W. — *2-Aminonicotinsäureanhydrid*, Prismen; F. 378° u. Zers.; schwach sauer; ll. in starken Alkalien, schwieriger in NH_3 ; swl. in W., A., Mineralsäuren. Beim Kochen mit Säuren oder Alkalien findet quantitative Verseifung statt. (Roczniki Chemji 3. 251—60. Techn. Hochschule, Lemberg.) SCHÖNFELD.

Forsyth James Wilson und Erlo Charles Pickering, *Derivate des Semi-oxamazids*. Teil II. (I. vgl. Journ. Chem. Soc. London 123 394; C. 1923. I. 1224.) Im Anschluß an die frühere Arbeit wurden weitere *Ketonsemioxamazone* dargestellt. Keine Kondensation trat ein mit Methyl-tert.-butylketon, Phenylstyrylketon, Campher u. Fructose. Die Unterg. der Einw. von *Aminen* auf Semi-oxamazid u. Semi-oxamazone ergab, daß $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ u. Dibenzylketonsemioxamazone bei

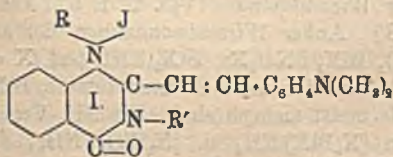
190° nicht miteinander reagierten; $C_6H_5CH_2 \cdot NH_2$ u. *Semioxamazid* reagierten nach I. unter B. von *s. Dibenzylloxamid* $C_6H_5CH_2NH_2$ u. *Acetophenonsemioxamazon* reagieren nach II., ähnlich verhält sich *Dibenzylketonsemioxamazon*. Anders verläuft die Rk. zwischen *Piperidin* u. *Acetophenonsemioxamazon* (Gleichung III.); neben NH_3 entsteht in diesem Falle *Acetophenonpiperidinoxalylhydraton*, das durch Hydrolyse in *Piperidinoxalylhydratin*, $NH_2NHCOCO \cdot NC_6H_{10}$, überführbar ist; die Konst. dieses Hydrazins konnte durch Synthese aus *Piperidinoxalsäureester* u. N_2H_4 nach: $C_6H_{10}NCOCO \cdot C_2H_5 + NH_2NH_2 = C_6H_{10}NCO \cdot CONHNH_2 + C_2H_5OH$ sichergestellt werden.



Versuche. *Methyl-n-hexylketonsemioxamazon*, $C_{10}H_{19}O_2N_3$, aus dem Keton + *Semioxamazid* in sd. A. + Spur J, Nadeln, F. 115–116°, sehr leicht hydrolysierbar. — *Benzilmonosemioxamazon*, $C_{16}H_{15}O_2N_3$, aus A. Prismen, F. 181–182°; *Disemioxamazon*, $C_{18}H_{16}O_4N_3$, unl. in organ. Mitteln, gereinigt durch Extrahieren mit sd. Aceton u. A., weißes Pulver, F. 275–278° (Zers.). — *Dibenzylketonsemioxamazon*, $C_{17}H_{17}O_2N_3$, ist dimorph, aus h. konz. alkoh. Lsg. beim Abkühlen auf 40° Prismen, F. 195–196°, bei tieferer Temp. oder aus verd. Lsg. Nadeln, F. 187–189°. Gemisch beider Formen erweicht bei 187°, F. 194–196°. — *s. Dibenzylloxamid*, aus den Komponenten nach I. bei 175–180°, weißes Pulver; entsteht auch aus $C_6H_5 \cdot CH_2NH_2$ u. *Dibenzylketonsemioxamazon* bei 150° neben *Dibenzylketazin*, $C_{20}H_{23}N_4$, aus A. Prismen, F. 95–96°, synthet. darstellbar aus $N_2H_4 \cdot H_2O +$ *Dibenzylketon*. — *Methylphenylketazin*, dargestellt nach II. bei 155–160°, aus A. gelbe Nadeln, F. 129–130°. — *Acetophenonpiperidinoxalylhydraton*, $C_{16}H_{19}O_2N_3$, nach Gleichung III. dargestellt, aus A. weißes, mikrokristallin. Pulver, F. 174–175°. — *Piperidinoxalylhydratin*, $C_7H_{13}O_2N_3$, aus Bzl. + PAe. durchsichtige Tafeln, F. 77–79°; Chlorhydrat, $C_7H_{14}O_2N_3Cl$, weißes Pulver, F. 180° (Zers.); *Benzylidenderiv.*, $C_{14}H_{17}O_2N_3$, aus A. Nadeln, F. 201–203°. Synthet. Darst. der Verb. $C_7H_{13}O_2N_3$ gelang wie oben beschrieben. (Journ. Chem. Soc. London 125. 1152–56. Glasgow, Royal Techn. Coll.)

HABERLAND.

Marston Taylor Bogert und Helen Clark, *Untersuchungen über Chinazoline*. XXXV. *Stereoisomere Styrylderivate einiger 4-Chinazonalkyljodide und ihre Beziehungen zum Problem der photosensibilisierenden Farbstoffe*. (XXXIV. vgl. BOGERT u. SCATCHARD, Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 2052; C. 1920. I. 833.) Die strukturelle Ähnlichkeit der *Chinazoline* mit den *Chinolin*en u. *Isochinolin*en ließ Vff. vermuten, daß die B. von *Chinazoliumsalzen* oder von *Kondensationsprodd.* der *Methylchinazoline* mit C_6H_5CHO zu sensibilisierenden Farbstoffen führen könnte. Vielfach geänderte Verss. zeigten jedoch, daß sich die quaternären Salze nicht bildeten, u. daß auch *2,4-Dimethyl-2-styryl-4-methyl-* u. *2-Phenyl-4-methylchinazolin* sich mit C_6H_5CHO nicht kondensieren ließen. Dagegen gelang die Kondensation von *2-Methyl-*, *3-Methyl-*, *2,3-Dimethyl-* u. *2-Methyl-3-äthyl-4-chinazonmethyljodid* mit *p-Dimethylaminobenzaldehyd*, u. zwar bilden sich nach Art des *Kondensationsmittels* 2 cis- u. trans-Isomere nebensteh. Struktur. Das labile, niedrig schm. Isomere konnte durch Erhitzen in die stabile, höher schm. Form übergeführt werden. Durch Bromieren gehen beide Verbh. in



dasselbe Monobromdibromid über. Die dargestellten Verb. besitzen sowohl als reine, als auch als sensibilisierende Farbstoffe keinen Wert, wohl infolge der Anwesenheit von O im heterocycl. Kern.

Versuche. Von nachstehenden, schon früher von BOGERT u. GEIGER (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 683; C. 1912. II. 124) dargestellten 4-Chinazolonalkyljodiden gibt Vf. die korrigierten FF.: 2-Methyl-4-chinazolonmethyljodid, F. 223,7°. — 3-Methyl-4-chinazolonmethyljodid, F. 271,4°. — 2,3-Dimethyl-4-chinazolonmethyljodid, F. 246°. — Athyljodid, F. 241°. — 2-Methyl-3-äthyl-4-chinazolonmethyljodid, F. 220°. — 2-p-Dimethylaminostyryl-4-chinazolonmethyljodid, $C_{21}H_{24}ON_2J$ (I, R' = H, R = CH_3), aus 2-Methyl-4-chinazolonmethyljodid + p-(CH_2)₂N·C₆H₄CHO in (CH_2 ·CO)₂O bei 120–130°, aus CH_2OH purpurrote Nadeln, sublimieren bei ca. 252°, bei schnellem Erhitzen bei 255–265° dunkel werdend, F. 265,7° (korr.) unter Gasentw., aus der CH_2OH -Mutterlauge wurden hellrote Krystalle derselben Zus. erhalten, F. 214° (korr.). Wird die Kondensation durch 2–2 $\frac{1}{2}$ -std., Erhitzen auf 120° durchgeführt, so bildet sich nur die Verb. mit höherem F., längeres Erhitzen gab ein braunes, amorphes Pulver, F. 250–260°, das zur Identifizierung zu gering war; Erhitzen der Reaktionslg. auf 140–150° während 15–20 Min. führt zu den niedriger schm. Isomeren, das durch 2–3-std. Erhitzen in (CH_2CO)₂O in die höher schm. Verb. überführbar ist. Wird als Lösungsm. frisch dest. Piperidin zur Kondensation benutzt, so entsteht das niedrig schm. Prod. in kleiner Menge. Beide Isomeren sind l. in W., CH_2OH , A., Chlf., Aceton, (CH_2CO)₂O, wl. in Bzl. oder Eg., unl. in Lg. u. Ä.; die niedrig schm. Verb. ist besser l.; die höher schm. gibt in W. orangefarbene Lsg., Zusatz von HCl bringt die Farbe zum Verschwinden; auf Zusatz von Alkali wird die Lsg. citronengelb; ähnliches Verh. zeigt die Lsg. des niedriger schm. Isomeren. — 3-Methyl-4-chinazolonmethyljodid ließ sich mit C₆H₅CHO nicht kondensieren. — 2-p-Dimethylaminostyryl-3-methyl-4-chinazolonmethyljodid, $C_{20}H_{22}ON_2J$ (I, R' = R), durch Erhitzen der Komponenten in Pyridin entstehen hellrote Nadeln, F. 216° (korr.) unter Zers., Verh. der orangefarbenen wss. Lsg. gegen Säure u. Alkali wie vorige. Wird in (CH_2CO)₂O bei 125–130° kondensiert, so erhält man durch fraktionierte Krystallisation aus CH_2OH purpurrote Nadeln, die gegen 250° sublimierten, bei schnellem Erhitzen bei 253–263° dunkel wurden, F. 263,5° (korr.) unter Zers. u. hellrote Nadeln, F. 216° (Zers.). — 2-p-Dimethylaminostyryl-3-methyl-4-chinazolonäthyljodid, $C_{21}H_{24}ON_2J$, durch Erhitzen in Anhydrid-lsg. auf 120° purpurrote Nadeln, Sublimieren bei 255°, bei 257–264° Dunkel färbung, F. 264,7° (korr.), durch Erhitzen auf 145–150° hellrote Nadeln, F. 205,5° (korr.). — 2-p-Dimethylaminostyryl-3-äthyl-4-chinazolonmethyljodid, mit Piperidin oder (CH_2 ·CO)₂O als Lösungsm. entstehen hellrote, bläulich glänzende Krystalle (aus CH_2OH), F. 212° (korr.), durch 2-std. Erhitzen in Anhydrid auf 120° übergehend in die isomere Verb., aus CH_2OH purpurrote Nadeln, Sublimieren bei 245°, bei 247–254° dunkel werdend, F. 255° (korr.) unter Zers., Ausfärbungen auf Seide waren, wie bei den übrigen Verb., sehr unecht. — Tribromderiv., $C_{21}H_{23}ON_2Br_3J$, aus beiden vorigen Isomeren; aus CH_2OH orangegelbe Nadeln, F. 152° (korr.). — Tribromverb. des 2-p-Dimethylaminostyryl-3-methyl-4-chinazolonmethyljodids, $C_{20}H_{21}ON_2Br_3J$, orangefarbene Nadeln, F. 178° (korr.). (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 1294–1301. New York, Columbia-Univ.)

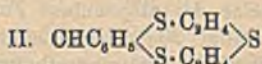
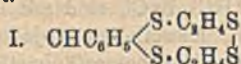
HABERLAND.

A. C. Vournazos, Über die Bildung der Wismutamine. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1555; C. 1923. III. 1458.) Außer Wismutaminen der allgemeinen Formeln $BiX_3(NH_4X)$, $BiX_3(NH_4Ox)$, $BiX_3(RNH_2X)$, $BiX_3(RNH_2Ox)$ (X = Halogen, Ox = Rest einer Sauerstoffsäure) lassen sich auch Wismuttriamine, $BiX_3(RNH_2X)_3$, oder $BiX_3(RNH_2Ox)_3$, darstellen, die meist amorph sind. Die NH_4 -Verb. sind Elektrolyte, entsprechend den Formeln $[X_3BiX]NH_4$ u. $[X_3BiOx]NH_4$, die übrigen Monamine u. Triamine dagegen Mol.-Verb. mit den Koordinationszahlen 4

u. 6. Setzt man einerseits BiX_3 mit RNH_2Z , andererseits BiZ_3 mit RNH_2X um ($\text{X} = \text{Halogen}$, $\text{Z} = \text{anderer Säurerest}$), so resultiert in beiden Fällen infolge der größeren Affinität von X zu Bi die Verb. $\text{BiX}_3(\text{RNH}_2\text{Z})$. Die Verbb. mit BiCl_3 sind meist farblos, mit BiBr_3 gelb, mit BiJ_3 orange- bis scharlachrot. Zur Darst. werden die Komponenten in der betreffenden wasserfreien organ. Säure erhitzt. — $\text{BiJ}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NHCH}_2\text{CO}_2\text{H}$. Aus Diäthylamin u. KBiJ_4 . Orangefelbes Pulver. — $\text{BiJ}_3\text{CH}_2\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$. Purpurrot, l. in W. — $\text{BiBr}_3\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$. Mit 1 Mol. Harnstoff. Gelbliche Krystalle. — $\text{BiBr}_3[\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}]_2$. Mit überschüssigem Harnstoff. Weiß, amorph, unl. — $\text{BiBr}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NHCH}_2\text{CO}_2\text{H}$. Gelbliche, hexagonale Blättchen. — $\text{BiBr}_3(\text{CH}_3)_3\text{N}_4\text{HCO}_2\text{H}$. Mit Hexamethylentetramin. — Auch zahlreiche Alkaloide geben Bi-Monamine u. -Triamine, die häufig krystallisieren, wenn man mit ca. 2%ig. Lsgg. arbeitet. Das Reagens von DRAGENDORF ($\text{KJ} + \text{BJ}_3$) ist nicht so allgemein brauchbar. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 2089—92.)

LINDENBAUM.

Prafulla Chandra Rây, Synthese cyclischer Polysulfide. Teil I. Kondensation von Dithioäthylenglykol mit Benzylidenchlorid. Bei der Kondensation genannter Verb. entstehen Benzylidendiäthylentetrasulfid (I.) u. Benzylidendiäthylentrisulfid (II.), die B. dieser Verb. erfolgt wahrscheinlich über die nicht isolierbare Verb. $\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\cdot(\text{SC}_2\text{H}_4\text{SH})_2$; durch intermolekulare Kondensation des Thioglykols entstehen als Nebenprodd. noch Diäthylendisulfid u. -trisulfid. Im Gegensatz zu Triäthylentrisulfid (vgl. Journ. Chem. Soc. London 123. 2174; C. 1924. I. 201) gibt II. bei Oxydation mit HNO_3 kein Sulfon, sondern es entsteht $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, Äthandisulfonsäure u. H_2SO_4 . Mit H_3PtCl_6 bilden I. u. II. Pt-Doppelsalze mit wechselnder Valenz des Pt.

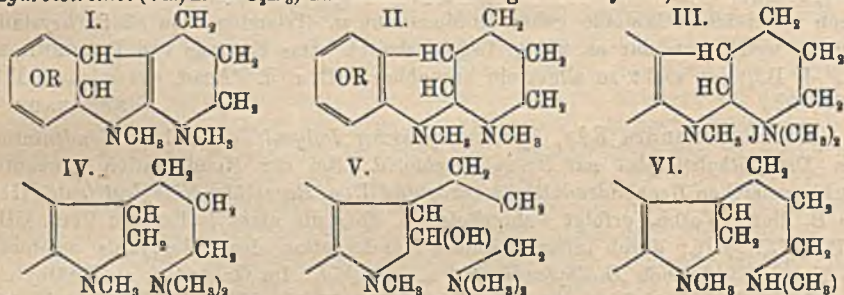


Versuche. Durch 30std. Kochen von Benzylidenchlorid (15 g) + Thioglykol (18 g) entsteht ein Öl, das nach Waschen mit Alkali u. W. mit h. A. wiederholt extrahiert wird. Der unl. Rückstand gab nach Umkrystallisieren aus Bzl. Diäthylentrisulfid, F. 96° u. aus der Bzl.-Mutterlauge Diäthylendisulfid, F. 75°. Die alkoh. Lsg gab nach Verdampfen ein Öl, das mit A. behandelt wurde, hieraus Benzylidendiäthylentrisulfid, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{S}_3$ (II), ölig, D.²⁰/₄ 1,189; der in A. nicht gel. Anteil des Öles wurde mit Ä. extrahiert, hieraus Benzylidendiäthylentrisulfid, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{S}_4$ (I), goldgelbes Öl. — Verb. $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{S}_2\cdot\text{HgCl}_2$ aus II. in A. + HgCl_2 , weiße, flockige M. — Verb. $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{S}_4\cdot\text{HgCl}_2$, $2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, aus I. in h. A. + HgCl_2 , weiße, krystallin. M. — Verb. $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{S}_3$, PtCl_2 , aus A. mit 2–3 Mol A. krystallisierend. — Verb. $3\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{S}_4$, 2PtCl_2 , $2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, aus I.; aus der alkoh. Mutterlauge Verb. $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{S}_4$, PtCl_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. — Verb. $\text{C}_4\text{H}_8\text{S}_2\cdot 2\text{CH}_3\text{J}$, aus II. + CH_3J im Überschuß, durch 3std. Kochen. — Verb. $\text{C}_4\text{H}_8\text{S}_2$, $3\text{CH}_3\text{J}$, $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, B. analog voriger durch 12std. Kochen, Extrahieren mit W., hieraus durch Zugabe von A. weißer Nd. F. 212° (Zers.) — Verb. $2\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{S}_4$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, aus II. + sd. $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ (2 Stdn.) entstehendes Öl wird mit A. gewaschen. Der z. T. feste, z. T. ölige Rückstand der Waschwässer, gel. in h. Bzl. gibt Diäthylentrisulfid, auf Zusatz von A. Diäthylendisulfid u. schließlich wahrscheinlich Benzylidendisulfid, $\text{C}_7\text{H}_8\text{S}_2$. — Einw. von HNO_3 auf II. vgl. oben. (Journ. Chem. Soc. London 125. 1141–44. Calcutta, Univ.)

HABERLAND.

Max und Michel Polonovski, Über die Hydroderivate des Eserins. Die vor kurzem (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1896; C. 1924. I. 49) für die Verb. der Eserinreihe vorgeschlagene Formel I. muß aus folgenden Gründen in II. umgeändert werden: 1. Sämtliche Glieder der Reihe nehmen nicht mehr als 2H auf. 2. Die cycl. Basen (Eserin, Eserolin, Eserethol) werden nur in saurem, nicht in

neutralem Medium (auch nicht katalyt.) reduziert. 3. Die quartären Salze derselben Basen (III.) werden sowohl in saurem wie neutralem Medium leicht reduziert u. liefern unter Aufnahme von nur 2 H Salze der *Methinbasen* IV. mit offener Kette, die sich wie gesätt. Verb. verhalten. 4. Die *Pseudobasen* V. mit offener Kette, z. B. *Eseretholmethin* ($R = C_2H_5$), werden unter Verbrauch von 2 H leicht zu IV. reduziert. — Daß die cycl. Basen katalyt. nicht hydrierbar sind, spricht gegen eine hydrierbare Doppelbindung (vgl. I.). Die Red. in saurem Medium ist demnach (wie bei III.) nur unter Öffnung des äußeren Ringes u. B. *sek. Basen* (VI.) zu erklären. Dem entspricht auch die Einw. von 1 Mol. CH_3J auf die hydrierten Basen. Z. B. wird *Hydroeserethol* (VI., $R = C_2H_5$) zur Hälfte in das eigene Jodhydrat, zur anderen Hälfte



in *Hydroeseretholmethinjodmethylat* (F. 140°) übergeführt, ident. mit dem Red.-Prod. des *Eseretholmethinjodmethylats*. — Sämtliche hydrierten Basen sind — im Gegensatz zu den stark linksdrehenden ursprünglichen Basen — schwach rechtsdrehend. — Folgende $ZnCl_2$ -Doppelsalze der allgemeinen Formel $B, 2HCl, ZnCl_2$, sind mit ihren F.F. angegeben: *Eserethol* 200°, *Eseretholmethin* 199°, *Eseretholmethinjodmethylat* 207°, *Hydroeserethol* 250°, *Hydroeseretholmethin* 248°, *Hydroeseretholmethinjodmethylat* 262°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 2078—81.)

LINDENBAUM.

Max und Michel Polonovski, *Das Geneserin. Chemische und physiologische Untersuchung*. Der Inhalt ist bereits referiert nach Bull. Soc. Chim. de France [4] 23. 335 (C. 1919. I. 740), MORVILLEZ u. POLONOVSKI (C. r. soc. de biologie 85. 183; C. 1921. III. 1127) u. POLONOVSKI u. COMBEMALE (C. r. soc. de biologie 88. 881; C. 1923. III. 172). Nachzutragen ist, daß mit Morvillez die Lokalisation der Alkaloide *Eserin* u. *Geneserin* in der Pflanze (Calabarbohne) mit folgenden 2 Rkk. untersucht wurde. Essigsäureanhydrid gibt mit *Geneserin* fast sofort eine kirschrote Färbung, während die Verb. der *Eserinreihe* erst nach Erhitzen von 20 Min. einen violett gefärbten Stoff entstehen lassen. — Fügt man zu einer essig-ammoniakal. Lsg. des Alkaloids einen Tropfen Goldchlorid, so wird *Eserin* gefällt als Goldgelb, während *Geneserin* Red. des $AuCl_3$ bewirkt unter B. von rötlichen u. schwarzen Ndd. (Bull. Sciences Pharmacol. 31. 202—11. 265—71.) BEHRLE.

G. Guagliariello, *Über den Sauerstoffgehalt des Methämoglobins*. Bei Umwandlung von Oxyhämoglobin in Methämoglobin durch verd. HCl wurden die Änderungen des Gehaltes an ersterem spektrophotometr., die dabei entwickelten Mengen O_2 im Barcroft'schen App. gemessen. Die Ergebnisse lassen erkennen, daß Oxyhämoglobin bei dieser Umwandlung nur die Hälfte seines O_2 verliert, also das Methämoglobin auch noch solchen enthalten muß. (Arch. di scienze biol. 5. 193—208. 1923. Napoli, Univ.; Ber. ges. Physiologie 24. 429. Ref. LAQUER.) SP.

F. Haurowitz, *Zur Chemie des Blutfarbstoffs. I. Über einige kristallisierte Hämoglobinderivate und über das sogenannte Kristallwasser derselben*. Zur Darst. von *kryst. Oxyhämoglobin* (O₂Hb) werden die 3mal auf der Zentrifuge mit isoton. NaCl-Lsg. gewaschenen Blutkörperchen des Pferdes 2 Tage gegen eisgekühltes Leitungswasser u. 3 Tage gegen dest. W. in Kollodium imprägnierten Extraktionshülsen

Schleicher-Schüll Nr. 603 dialysiert. Die hämolyt. Fl. wird durch Zentrifugieren von den Stromata befreit u. unter Eiskühlung u. Rühren Luft eingeleitet. Nach 10–20 Min. erfolgte Abscheidung der Krystalle, welche zentrifugiert bezw. auf Tonteller oder Filtrierpapier abgepreßt werden. Die Umkrystallisation erfolgt durch Lösen als reduziertes Hämoglobin bei 37° u. 122 mm Vakuum u. Einleiten von Luft bei Eiskühlung. Schnelles Arbeiten ist notwendig zur Vermeidung von Zers. Die erhaltenen Krystalle sind beidseitig zugespitzte, bisweilen auch stumpf-abgebrochene Nadeln, die krystallograph. ident. sind mit den aus A. erhaltenen; gerade Auslöschung, Pleochroismus. Rinder- u. Schweinehämoglobin krystallisieren nach dieser Methode nicht. — Zur *Krystallisation von Hämoglobin* evakuiert man einen 40%ig. Brei von OHb in der Kälte u. läßt im zugeschmolzenen Rohr stehen. Nach 1–2 Tagen erhält man 6-seitige Tafeln, daneben pleochroit. rhombenförmige Krystalle. — *CO-Hämoglobin*, B. durch längeres Einleiten von CO in OHb-Brei in mäßiger Kälte. Krystalle, die in Auslöschung, Pleochroismus u. Form den OHb-Krystallen gleichen. Die Farbe ist jedoch verschieden. — *NO-Hämoglobin*, B. durch Einleiten von reinem NO (THIELE, LIEBIGS Ann. 253. 246 [1889]) in eine in evakuierten Kolben befindliche 20%ig. Hämoglobinlg. zur Befreiung von OHb wird die evakuierte Lsg. mit O-freiem N gewaschen. Nach Sättigung mit NO wird nochmals evakuiert, mehrmals mit N gewaschen u. stehengelassen. Krystallisation erfolgt je nach der Temp. in 3–12 Std. Bis 5 mm lange nadelförmige Krystalle mit gerader Auslöschung, Pleochroismus, vielleicht Isomorphie mit OHb, ll. in W. von 35°, in kaltem wl. als OHb oder COHb. Chinon bildet kein Methämoglobin, $K_4Fe(ON)_6$ nur langsam. Mit $N_2S_2O_8$ entwickelt sich langsam das Hb-Spektrum. Koagulation bei 62–63°, isoelekt. Punkt nahe bei $p_H = 7$, kathod. Wanderung in $\frac{1}{4}$ -n. Na-Phosphatpuffergemisch von $p_H = 6,51$ (220 Volt), anod. Wanderung bei $p_H = 8,40$ u. spurenweise anod. bei $p_H = 7,13$. Bei längerem Aufbewahren erfolgt allmähliche Umwandlung in Hämoglobin, welche sich im zugeschmolzenen Rohr vermeiden läßt. — Um über den W.-Gehalt von Hämoglobinpräparaten näheren Aufschluß zu erhalten, wurden luftgetrocknete Präparate 8 Std. bei 100° u. 12 mm oder 15 Std. im Hochvakuum bei Zimmertemp. über P_2O_5 stehengelassen. Es verloren im Mittel selbstdargestelltes OHb 9,3%, OHb nach HEIDELBERGER (Journ. Biol. Chem. 53. 31; C. 1923. I. 350) 9,8%, aus 20%ig. A. umkrystallisiertes OHb 8,9%, amorphes OHb aus starkem A. 9,8%. Der Gew.-Verlust scheint nicht auf Abgabe von Krystallwasser, sondern auf Entquellung zurückzuführen zu sein. Alle getrockneten Präparate zeigten einen Fe-Gehalt von 0,325 u. 0,342% u. waren mit Ausnahme des amorphen OHb in W. l. Beim Stehen an der Luft nahmen sie wieder W. auf. Behandlung von OHb mit A. + Ä. verändert das OHb, dieses wird unl., gibt mit $Na_2S_2O_8$ das Hämochromogenspektrum, verliert beim Trocknen im Vakuum 8,8% Gew. u. zeigt einen Fe-Gehalt von 0,37%. CO-Hämoglobin verliert im Vakuum 9,3% u. NO-Hämoglobin 9,25%. Das aus 20%ig. A. krystallisierte Rinder-OHb verlor beim Trocknen 8,8%, das Schweine-OHb 9,25%. (Ztschr. f. physiol. Ch. 136. 147–59. Prag, Univ.)

GUGGENHEIM.

Theodor Brugsch und Else Pollak, *Über die Umwandlung von Blutfarbstoff in Gallenfarbstoff*. Durch Einw. von *Brenscatechin* auf Blutfarbstoff (*Hämin* oder dessen Derivv.) konnte dieser glatt in Gallenfarbstoff umgewandelt werden. Die o-Stellung der OH-Gruppen ist hier wesentlich. Der entstehende Gallenfarbstoff scheint ident. mit *Bilirubin* zu sein. (Biochem. Ztschr. 147. 253–54. Berlin, Charité.)

WOLFF.

H. Stuedel und E. Pelsler, *Experimentelle Beiträge zu einer rationellen Systematik der Eiweißkörper*. I. *Die Chromoproteide*. Zerlegt man eine verd. wss. Lsg. von kryst. Hämoglobin durch HCl in Globinchlorhydrat u. Hämochromogen, bezw. Hämatin, so läßt sich letzteres mit Ä. extrahieren u. aus der äther. Lsg. mit verd.

NaOH wieder in wss. Lsg. überführen. Beim Zusammenbringen entsprechender Mengen von Hämatin-Na u. Globinchlorhydrat fällt eine in W. unl. Verb. mit 54,46% C, 6,87% H, 18,01 N u. 0,49% Fe, die zwar mit dem Hämoglobin u. Methämoglobin nicht ident. ist, ihnen aber in chem. Beziehung doch nahe steht u. sich mit verd. HCl wieder in die Komponenten zerlegen läßt. Daraus wird geschlossen, daß im negativen Hämoglobin eine salzartige Verb. vorliegt u. daß die Gruppe der Chromoproteide vom theoret. Gesichtspunkte aus keine Berechtigung hat. Ferner wird auf die Möglichkeit aufmerksam gemacht, daß bei hämolyt. Vorgängen das ausgetretene Hämoglobin unter Umständen in Globulin u. die Farbstoffkomponente dissoziieren kann. Lsgg. von Protaminsulfat, kryst. Ovogloblin, Ovalbumin u. Serumalbumin gehen mit Lsgg. von Hämatin-Na keine Ndd. (Ztschr. f. physiol. Ch. 136. 75—81. Berlin, Univ.) GUGGENHEIM.

T. Takahata, *Experimentelle Beiträge zu einer rationellen Systematik der Eiweißkörper*. II. Die Chondroproteide. (I. vgl. vorst. Ref.) Wie die übrigen Proteide, so stellen auch die Chondroproteide voraussichtlich salzartige Verbb. aus der Chondroitin- bezw. Mucotinschwefelsäure u. einem Protein dar. Chondroitinschwefelsaures K. nach SCHMIEDEBERG (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 28. 355 [1891] aus Nasenknorpelwand dargestellt, gibt in wss. Lsg. mit Clupeinsulfat eine Fällung von *Chondroclupein*. Weißer Nd., Biuretrk. positiv, N. 14,08%, S. 3,26%. Bei Annahme der Leveneschen Formel für Chondroitinschwefelsäure berechnen sich für das Chondroclupein 47,5% Chondroitinschwefelsäure u. 52,5% Clupein. Mit Ovalbumin, Edestin u. Pepton konnten keine entsprechenden Verbb. dargestellt werden, dagegen wurde aus Collagen ein *Chondrocollagen* mit 1,45% S u. 12,38% N erhalten, bestehend aus 82,5% Collagen u. 17,5% Chondroitinschwefelsäure. (Ztschr. f. physiol. Ch. 136. 82—88. Berlin, Univ.) GUGGENHEIM.

Fritz Lieben, *Über die Anlagerung von Chloralhydrat an Eiweiß*. Chloralhydrat geht mit Eiweiß eine lockere Verb. ein; die so gebundene Menge wird bei Anwendung des Verf. von V. MEYER u. HEFFTER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 6. 600) nicht mitbestimmt, wenn man den Alkaliüberschuß nur 10—15 Min. einwirken läßt, durch längere Einw. oder bei Erwärmen aber wieder frei. Das Verhältnis der gebundenen Menge zur zugesetzten steigt anfangs wie bei Adsorptionskurven, sinkt aber bei höheren Zusätzen wieder sehr langsam ab. Mit steigenden Mengen Eiweiß wird absol. u. in % des Zusatzes mehr Chloralhydrat, relativ (auf je 1 g Eiweiß) aber weniger gebunden. Wenn das Eiweiß durch Säure oder A. gefällt wird, geht das gesamte Chloralhydrat ins Filtrat, begleitet von einer gewissen Menge Eiweiß, das jenes unter denselben Regelmäßigkeiten wie im direkten Vers. bindet. Bei den im Verhältnis zu den Bluteiweißkörpern geringen Mengen Chloralhydrat, die in vivo benutzt werden, kann man vollständige Bindung von jenem annehmen. — Die Fällungs- u. Farbrrk. des Eiweißes werden durch Zusatz von Chloralhydrat nicht verändert. (Biochem. Ztschr. 147. 174—84. Wien, Univ.) SPIEGEL.

Jacques Loeb und M. Kunitz, *Die letzten Einheiten in Eiweißlösungen und die Veränderungen, welche den Vorgang der Eiweißlösung begleiten*. Suspensionen fein verteilter, unl. Proteine, die in Säure nicht quellen, wie denaturiertes *Eieralbumin*, *Caseintrichloracetat*, *Sulfat* usw. erhöhen die Viscosität ein wenig; der Einfluß von Säure auf die Viscosität kann dabei vernachlässigt werden. Das gleiche gilt für manches genuine Eiweiß, z. B. genuines krystallisiertes *Eieralbumin*. Dagegen zeigen solche Proteine, die in Säure quellen, einen höheren Anstieg der Viscosität, der Einfluß der Säure auf die Viscosität geht hier dem der Säure auf das Quellen parallel; z. B. bei *Casein* in HCl. Auf Grund von Viscositätsmessungen konnte festgestellt werden, daß, wenn 1 g isoelekt. Caseins in HCl so gel. ist, daß pH 2,45 beträgt, mehr als die Hälfte des Caseins in Einheiten vorhanden sein muß, die zu klein sind, um einen Anstieg zu einem Donnangleich-

gewicht zu geben, während der Rest in Einheiten vorhanden sein muß, die in Säure noch quellen können. (Journ. Gen. Physiol. 6. 479—500. ROCKEFELLER-Inst.)

WOLFF.

Alessandro Fedeli, *Über die Fixierung der Metalle an die Albumine*. Albumin fixiert aus unl. Metallpulvern, z. B. Co, das Metall auch, wenn jenes in einer Dialysierhülse, dieses in der Außenfl. sich befindet u. obwohl das Metall in dieser Fl. nicht chem. nachgewiesen werden kann. Aus den Metallalbuminlsgg. kann das Metall nicht durch Dialyse gegen W., wohl aber gegen metallfreie Albuminlsg. entfernt werden. Es dürfte sich nicht um echt chem. Bindung des Metalls an das Albumin, sondern um Ionenadsorption handeln. (Arch. die scienze biol. 5. 176 bis 184. 1923. Genova, Univ.; Ber. ges. Physiol. 24. 302. 1924. Ref. MATULA.) SP.

Fritz Trendtel, *Untersuchungen über die Bindung von Säure an unlösliches Eiweiß*. Elektrometr. Unterss. zeigten, daß auch bei Einw. von Säure auf völlig unl. Eiweiß (gekochtes Fibrin) ebenso wie bei Einw. auf l. Eiweiß H⁺ gebunden werden. Deren Menge nimmt mit der Konz. der einwirkenden Säure erst schnell, dann langsamer bis zu einem Maximum zu. Bei niedriger Konz., $\frac{1}{100}$ -n., wird die Hauptmenge (73,66%) der vorhandenen Säure an das Eiweiß gebunden, bei höheren relativ immer weniger. Für HCl ist die Bindung am größten, für H₂SO₄ nur wenig, für Essigsäure beträchtlich geringer. Bei allmählicher Neutralisierung einer Säure, in der sich ungel. Eiweiß befindet u. einen Teil der H⁺ gebunden hat, mit NaOH gibt das Eiweiß entsprechend der Verringerung der [H⁺] der Fl. einen Teil der gebundenen ab. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 203. 480—91. Münster i. Westf., Univ.)

SPIEGEL.

L. Michaelis und S. Marui, *Über die Veränderung der Gerinnbarkeit des Caseins durch Erwärmung*. Bekanntlich gerinnt gekochte Milch viel langsamer, meist gar nicht oder erst wieder durch Zusatz von Ca; wie angenommen wird, geht beim Kochen Ca in unwirksame entionisierte Form über. Dieser Einfluß der Temp. wird an künstlichen Caseinlsgg. untersucht, die mit für die Labwrkg. günstiger Rk. (p_H = 6,0—6,4) durch Lösen von 0,4 g exsiccator-trockenem Casein in einem Gemisch von 10 ccm. n. Na₂H₂O₂-Lsg. 20 ccm $\frac{1}{100}$ molarer Na₂HPO₄-Lsg. u. 15 ccm W. erhalten werden. Je höher die Temp. war, bei der diese Lsg. erfolgte, um so schlechter ging auch nach Zugabe von CaCl₂-Lsg. die Gerinnung durch Lab vor sich. Das Casein wird also durch Erhitzen so verändert, daß es nachträglich zugesetztes Ca stärker bindet. (Aichi Journ. of exp. med. 1. 45—50. 1923; Ber. ges. Physiol. 24. 301—2. 1924. Ref. FELIX.)

SPIEGEL.

Fritz Loebenstein, *Flockungsformen von Casein*. II. (I. vgl. Kolloid-Ztschr. 32. 264; C. 1924. I. 424.) Die Flockung wurde in Ca-Caseinatlsg. elektrometr. gemessen: (Kette: H₂ | Au_{platin}iert (x . . .) | KCl_{gesätt} | Hg; 0,1 n. KCl; gesätt. mit HgCl).

Mit Au-Elektroden stellte sich der endgültige Wert in der halben Zeit ein, als mit Pt-Elektroden. Die gefundenen Werte entsprechen den titrimetr. erhaltenen der Hauptarbeit. (Kolloid-Ztschr. 34. 227—230. Leipzig.)

v. HAHN.

E. Abderhalden und E. Komm, *Fortgesetzte Studien über die Struktur des Eiweißmoleküls*. (Vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 134. 121; C. 1924. I. 2783.) Aus Seidenfibrin konnte nach teilweiser Hydrolyse isoliert werden: I. Anhydrid aus 1 Mol. Serin, 3 Mol. Alanin u. 1 Mol. Glykokoll, II. Alanylglycinanhydrid, III. Anhydrid aus je 1 Mol. Glykokoll, Alanin u. Serin; aus Bluteiweiß wurde erhalten: IV. Leucinimid bzw. Isoleucylleucinanhydrid, V. Leucylglycinanhydrid, VI. ein Prod. aus Leucin u. einer Oxyssäure (Oxyprolin?) u. VII. eine Verb. aus Leucin (Isoleucin), Serin u. Prolin.

Versuchsteil: Die Hydrolyse der Seide erfolgte mit 8,5%ig. (A) u. 2%ig. HCl (B) bei 150—160°. Die Hydrolyse des Bluteiweiß erfolgte mit 4 Tln. W. bei 150°. Die Hydrolysenfl. wurde mit NaOH neutralisiert u. nacheinander mit Essig-

äther, Chlf., Aceton u. CH_3OH ausgezogen. *Anhydrid I.*, $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{O}_5\text{N}_6$, wurde aus dem Essigätherauszug von A des mit 0,5% ig. HCl gewonnenen Hydrolysats erhalten, F. 213°. Nach dem Behandeln mit verd. Lauge 4,8% $\text{NH}_3\text{-N}$ u. positive Ninhydrink., vorher kein $\text{NH}_3\text{-N}$ u. Ninhydrink. negativ. Biuretrk. negativ. Mol.-Gew. 356,7 u. 344,4 nach BARGER-RAST. β -Naphthalinsulfoverb., glänzende Blättchen, F. über 300°. *Anhydrid II.*, Isolierung aus dem Chlf.-Auszug von A u. B. *Anhydrid III.*, $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_3$, aus früher dargestellten Prodd. partieller Säurehydrolyse von Seidenfibrin, mit Essigäther extrahiert, F. 238°. Daneben fand sich noch Alanin- u. Glycinanhydrid. *Anhydrid V.* aus dem Essigätherauszug des Bluthydrolysats, wahrscheinlich ein Gemisch von Leucinimid u. Isoleucinanhydrid oder Isoleucylleucinanhydrid. *Anhydrid VI.* aus der alkoh. Mutterlauge von V., F. 180 bis 182°, schwach linksdrehend. Amino-N null, nach Behandlung mit NaOH ca. 4%, Mol.-Gew. 394. *Anhydrid VII.*, aus der Mutterlauge von VI. mit Ä. abgechieden, F. 170—171°. 5,20 u. 4,79% $\text{NH}_3\text{-N}$ nach Behandeln mit verd. NaOH. Mol.-Gew. 286. Die Isolierung von *Anhydrid IV.* erfolgte aus dem Chlf.-Auszug des Bluteiweißhydrolysats. Aus dem Auszug mit Aceton u. CH_3OH konnten keine einheitlichen Verbb. isoliert werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 136. 134—46. Halle a. S., Univ.)

GUGGENHEIM.

T. Takahata, *Über den Eisengehalt der Nucleoproteide.* Fe-Bestst. nach NEUMANN in nucleoproteidhaltigem Material (Herings- u. Hornfischperma) ergaben Werte von 0,00685—0,02901%, also Werte, die innerhalb der Fehlergrenzen der Methode fallen. Ein nach HAMMARSTEN (Ztschr. f. physiol. Ch. 109. 141; C. 1920. III. 93) hergestelltes Pankreasprotein zeigte einen Fe-Gehalt von 0,09483%, ein in ähnlicher Weise dargestelltes Milzprotein 1,031%, ein Leberprotein 0,1776%, nach Umfällen aus alkal. Lsg. 0,1177%. Aus dem Fe-reichen Nucleoprotein läßt sich das Fe durch längeres Erwärmen abspalten. Es ist wahrscheinlich salzartig an die Nucleinsäure gebunden. Die Abscheidung in alkal. Lsg. erfolgt erst bei fortgesetztem Erwärmen, weil die Nucleinsäure das $\text{Fe}(\text{OH})_3$ kolloidal gel. hält. Auch *thymonucleinsaures Fe* zeigt ein ähnliches Verb. (Ztschr. f. physiol. Ch. 136. 214 bis 218. Berlin, Univ.)

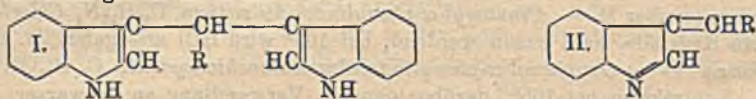
GUGGENHEIM.

Zdenko Stary, *Studien über Löslichkeit und Verdaulichkeit von Abbauprodukten der Albumoide.* I. Bei etwa 1-std. Kochen von Keratinen in Gemischen von Eg. u. $\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ oder $\text{Br}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ erreicht man eine Spaltung der Keratine ohne B. größerer Mengen von Huminstoffen. Bei Einw. von Eg. bei 130° entstehen ähnliche Prodd. Die Spaltprodd. geben eine viel schwächere Biuretrk. als die nach analogem Verf. aus Albumin oder Casein erhaltenen Substanzen. Von Fermenten wurden die Prodd. nur schwer angegriffen. Leicht verdauliche Präparate erhält man bei Einw. von 5—10% Br enthaltendem Eg., jedoch nicht von Eg. + J. Menschenhaare werden bei mehrtägiger Einw. dieses Reagens sichtlich nicht verändert, jedoch in Alkali II. Durch Trypsin werden sie dann in wenigen Stdn. sehr weitgehend abgebaut. Cystin wird durch Eg. + Br nur wenig verändert. Andere Oxydationsmittel — H_2O_2 in schwefelsaurer oder alkal. Lsg., Cl- u. Br-W. — führen die Keratine nur sehr langsam in die verdauliche Form über. Die durch Oxydation in saurer Lsg. entstandenen Prodd. sind nicht einheitlich. Bei gelinder Oxydation entstehen Prodd., die in Soda wl. sind u. durch Trypsin im wesentlichen nur bis zu Antipepton abgebaut werden; bei weiterer Oxydation steigt die Löslichkeit u. Trypsinverdaulichkeit. Erst bei starker Oxydation wird die PbS-Rk. negativ. Die Millonsche Rk. fehlt bei den durch Cl u. Br substituierten Prodd. Verd. KMnO_4 wirkt nur sehr langsam, konz. Lsgg. bedingen weitergehende Zers. (Ztschr. f. physiol. Ch. 136. 160—72. Prag, Univ.)

GUGGENHEIM.

George Oswald Burr und Ross Aiken Gortner, *Die Entstehung des Humins bei der Säurehydrolyse der Proteine.* VIII. Kondensation von Indolderivaten mit

Aldehyden. (VII. vgl. GORTNER u. NORRIS, Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 550; C. 1923. III. 1575.) Auf Grund der Ansicht, daß die bei der sauren Hydrolyse von Proteinen entstehenden *Humine* sich durch Kondensation des Indolkernes des Tryptophans mit einem (noch unbekanntem) Aldehyd bilden, haben Vff. *Indolderiv.* mit *aromat. Aldehyden* kondensiert. Das Indolderiv., gel. in 25–40 Teilen konz. HCl, wurde mit 2,5 Mol. des betreffenden Aldehyds versetzt; bei Zugabe von W. zur Lsg., bis sie 20% HCl-haltig war, schieden sich Verb. vom Typ I. oder II. aus, die durch 18-std. Kochen in *Humine* übergeführt wurden. Die erhaltenen *Humine* waren den aus der Säurehydrolyse der Proteine erhaltenen sehr ähnlich. Leicht bilden sich *Humine* aus den Kondensationsprodd. *aromat. Aldehyde* mit α -Methylindol, α -Phenylindol, α -Äthyl- β -methylindol u. *Tryptophan*; dagegen bilden sich aus α -Phenyl- β -methylindol u. α , β -Diphenylindol u. *aromat. Aldehyden* keine *Humine*. Die aus CH_2O bereiteten *Humine* sind O-haltig, die mit *aromat. Aldehyden* aus α -Methylindol u. α -Phenylindol dargestellten *Humine* enthalten keinen O. Das Mol.-Gew. der aus α -Methylindol u. *aromat. Aldehyden* entstandenen *Humine* (500–1000) entspricht dem der aus Proteinen dargestellten *Humine*; die Verb. aus α -Phenylindol + CH_2O hat ein höheres Mol.-Gew. (1600). Das aus α -Methylindol + *o*-Tolylaldehyd erhaltene Prod. entspricht ungefähr der Formel $(\text{C}_{25}\text{H}_{11}\text{N})_x$, worin x nicht größer als 4 ist.



Versuche. *Sulfat des Phenyl- α -methylindolidenmethans*, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{NS}$, aus α -Methylindol + $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ + H_2SO_4 ; aus Eg. orangerote Nadeln, ab 100° dunkel werdend, F. $172\text{--}173^\circ$ (korr.) zu dunkler Schmelze, die bei 175° unter Aufblähen fest wird; II. in A., Aceton, Essigester mit gelber Farbe, I. in CH_2COOH mit orangeroter Farbe, unl. in Ä., Bzl., Chlf., swl. in W.; alkoh. Lsg. wird bald rot infolge Dissoziation der Verb. in Benzylidendimethylketol, das zu Rosindol oxydiert wird. Die freie Base wurde aus dem Sulfat mittels NH_4OH u. Extraktion mit Ä. als amorphes gelbes Pulver erhalten. Aus dem Sulfat + sd. W. entsteht neben $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ *Benzylidendi- α -methylindol*, $\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{N}_2$, aus Bzl. Würfeln, bei 230° dunkel werdend, F. 243° (korr.). — *p*-*Dimethylaminophenyl- α -methylindolidenmethan*, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2$, aus *p*-Dimethylaminobenzaldehyd + α -Methylindol in A. + HCl-Gas; rote M. ohne F., unl. in Ä. Wird in ein Gemisch von Aldehyd + α -Methylindol HCl eingeleitet, so entsteht eine goldgelbe, in Lsg. purpurrote M., wl. in W., l. in A., CH_2COOH u. Aceton, unl. in Bzl., Ä., Lg, F. $150\text{--}160^\circ$, die mit Pikrinsäure, HgCl_2 u. H_2PtCl_6 amorphe Salze gibt. Die freie Base hieraus hat F. ca. 100° , ist in konz. äth. Lsg. tiefrot, beim Verd. gelb; alkoh. Lsg. ist ein guter Indicator, rot bei P_H 6,48, farblos bei P_H 7,58. Wird die alkoh. Lsg. mehrere Stda. mit HCl behandelt, so entsteht ein huminartiges, in Ä. unl. Prod. ohne F., das ebenso wie die Verb. mit F. $150\text{--}160^\circ$ mit $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ein nicht schm. dunkelrotes Pulver der Zus. $(\text{Base})_4\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bildet. — *o*-*Chlorphenyl- α -methylindolidenmethanchlorhydrat*, aus *o*-Chlorbenzaldehyd + α -Methylindol + HCl-Gas in A., goldgelbe, rhomb. Nadeln, F. 192° (korr.). — *o*-*Oxyphenyl- α -methylindolidenmethan*, aus Salicylaldehyd, Chlorhydrat goldgelbe, halbmondförmige Krystalle, F. 202° (korr.); *freie Base* hellgelbes Pulver, F. 186° (korr.); Einleiten von HCl zu einer alkoh. Lsg. (1 Stde.) gab ein violett gefärbtes *Humine* mit F. 305° . — *Anisyl- α -methylindolidenmethanchlorhydrat*, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{ON} \cdot \text{HCl}$, aus A. goldgelbe Tafeln, bei 155° dunkel werdend, F. 181° (korr.). — *Cinnamyl- α -methylindolidenmethanchlorhydrat*, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{ON} \cdot \text{HCl}$, aus A. goldgelbe Nadeln, schwarz werdend bei 160° , Sintern bei 180° , F. $195\text{--}205^\circ$ (korr.) zu schwarzer M. — *o*-*Tolyl- α -methylindolidenmethanchlorhydrat*, $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N} \cdot \text{HCl}$,

gelbe, prismat. Nadeln, bei 165° dunkel werdend, F. 178° (korr.). — *p*-Oxyphenyl- α -methylindolidenmethanchlorhydrat, $C_{16}H_{15}ON \cdot HCl$, orangefarbene Tafeln, F. 189° (korr.), wl. in W.; freie Base hellrotes Pulver, bis 185° gelb werdend, F. 208° (korr.) zu roter Fl. — *m*-Nitrophenyl- α -methylindolidenmethan, $C_{16}H_{12}O_2N_2$, braunes Pulver, ohne F., bei höherer Temp. explosionsartige Zers. — 2,4,6-Trinitrophenyl- α -methylindolidenmethan, $C_{16}H_{10}O_6N_4$, aus Eg. orangefarbene Nadeln, F. 152° (korr.), bei längerem Trocknen bei 100° Zers.; durch W. Spaltung in den Aldehyd u. Indol.

Kondensationsprodd. mit α -Phenylindol. Phenyl- α -phenylindolidenmethan, $C_{21}H_{19}N$, aus Phenylindol + C_6H_5CHO in konz. H_2SO_4 , Eingießen in 40%ig. H_2SO_4 u. Eiswasser, orangefarbenes Pulver, F. 182—184° zu schwarzer M., ll. in 95%ig. A., woraus sich jedoch bald Benzylidendi- α -phenylindol abscheidet; in Essigester farblose Lsg., auf Zugabe von konz. HCl orangefarben, hieraus bei längerem Stehen weißer Nd. u. Grünfärbung der Lsg.; die Farbe nimmt allmählich auch die ursprünglich farblose Lsg. in Bzl. an; wl. in Lg., hieraus beim Stehen weißer Nd.; unl. in W., sd. Suspension spaltet C_6H_5CHO u. Benzylidendi- α -phenylindol ab; ebenso mit Alkali; mit konz. HCl u. H_2SO_4 entstehen beständige Lsgg. — *p*-Oxyphenyl- α -phenylindolidenmethanchlorhydrat, $C_{21}H_{15}ON \cdot HCl$, rote Prismen, gegen 170° unter Kontraktion schwarz werdend, ohne F., aus dem Filtrat wurde durch Zugabe von W. ein rotes Pulver erhalten, bei 170° sinternd, F. 196—198° (korr.) zu schwarzer M. — Cinnamyl- α -phenylindolidenmethan, $C_{23}H_{17}N$, Chlorhydrat, mkr. rote Krystalle, bald braun werdend, bei 100° wird HCl abgegeben, F. 146 bis 148° (korr.). — *o*-Oxyphenyl- α -phenylindolidenmethanchlorhydrat, $C_{21}H_{15}ON \cdot HCl$, Nadeln, Kontraktion bei 165°, darüber ohne F. Verwandlung zu schwarzer, harter M.; bei längerem Erhitzen auf 100° geht HCl fort. — *o*-Chlorphenyl- α -phenylindolidenmethan, $C_{21}H_{14}NCl$, orangefarbenes Pulver, leicht zers. durch organ. Mittel, F. 212 bis 214°. — Anisyl- α -phenylindolidenmethan, $C_{23}H_{17}ON$, rotes Pulver ohne F. — *p*-Dimethylaminophenylindolidenmethan, $C_{23}H_{20}N_2$, purpurrotes Pulver, F. 155° (korr.). — *o*-Tolyl- α -phenylindolidenmethan, $C_{21}H_{17}N$, gelbbraunes Pulver. — *m*-Nitrophenyl- α -phenylindolidenmethan, $C_{21}H_{14}O_2N_2$, gelbes Pulver, das nicht rein erhalten werden konnte. — 2,4,6-Trinitrophenyl- α -phenylindolidenmethan, $C_{21}H_{12}O_6N_4$, orangefarbenes, sehr unbeständiges Pulver. — Aus α, β -Diphenylindol in mit HCl gesätt. A. + C_6H_5CHO entstand bei langem Stehen eine in durchfallendem Licht braune, in reflektiertem Licht grüne Lsg., aus der durch W. ein weißer Nd. gefällt wurde, der bei 170° erweichte; seine Bzl.-Lsg., mit Lg. versetzt, gab ein graues Pulver, F. 123° (korr.). — α -Phenyl- β -methylindol gab analog mit C_6H_5CHO eine rote Lsg., aus der durch wenig W. ein braunes Pulver, F. 190° (korr.), gefällt wurde, ll. in Ä. u. A., die braunen Lsgg. fluorescieren grün; Lsg. in Bzl. in Lg. gegossen, gibt einen grauen Nd. F. 221—223° (korr.), wl. in A., in Bzl. grün fluorescierend. — Verb. $C_{12}H_{14}O_2N_2Cl$, aus Tryptophan in HCl-gesätt. A. + Salicylaldehyd entsteht beim Eindampfen ein braunes Pulver, l. in verd. HCl u. A. mit roter Farbe, aus alkoh. Lsg. + Ä. graues Pulver, ohne F., gibt die Tryptophanrk. von VOISENET (Bull. Soc. Chim. de France 33. 1198 [1905]), mit HNO_3 in CH_3COOH -Lsg. wird NH_3 -Stickstoff abgespalten unter B. eines orangefarbenen Nd. — Wird Tryptophan wie oben mit überschüssigem Salicylaldehyd behandelt, so entsteht ein in A., CH_3COOH , HCl u. NaOH unl. typ. *Humín*.

Von den vorstehend beschriebenen Verb. wurden nach dem oben beschriebenen Verf. *huminarartige* Substanzen dargestellt. Bezüglich ihrer chem. Eigenschaften wurden besonders untersucht die *Humine* aus α -Methylindol mit C_6H_5CHO , 2,4,6-Trinitrobenzaldehyd u. *o*-Tolylaldehyd. Sie sind gegen alkal. $KMnO_4$ vollständig stabil, werden dagegen durch CrO_3 in Eg. gespalten, wobei als einziges Prod. C_6H_5COOH isoliert werden konnte; ohne Wrkg. ist KOH bei 240—250° u. mehrstd. Erhitzen mit W. auf 225°. Durch verd. sd. HNO_3 tritt Oxydation ein; neben der roten Lsg.

entsteht aus dem mittels o-Tolylaldehyd dargestellten Humin hierbei ein roter Nd., l. in Alkali, NH_4OH u. Aceton, wl. in Eg., A. u. Ä., unl. in Bzl. Das Filtrat, das nach Entfernung des Nd. gelb gefärbt ist, gibt nach Eindampfen u. Extrahieren mit Ä. ein gelbes Öl, aus dem beim Rühren mit einem Glasstab Stickoxyde entweichen. Die alkalilösliche M. wird durch Zn-Staub + w. NH_4OH farblos, sie ist l. in NaHCO_3 ; mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$ oder FeCl_3 tritt keine Rk. ein. Ag- u. Ba-Salze sind nicht krystallin., sie zers. sich heftig beim Erhitzen. — Wird das Humin aus o-Tolylaldehyd in Chlf. mit Br behandelt, so entsteht Verb. $\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{NBr}$ als schwarze, amorphe M., die beim Behandeln mit Na in alkoh. Lsg. die freie Base zurückbildet. Durch HNO_3 wird das Humin nicht angegriffen. In Ggw. von Säuren sind alle dargestellten Humine unl. in Ä. u. Bzl., werden jedoch gel. durch Zugabe von NH_4OH . Definierte Pikrate in Bzl. oder Ä.-Lsg. konnten nicht erhalten werden; durch Einleiten von HCl in die äth. Lsg. entstand jedoch vorübergehend ein Nd. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 1224—46. St. Paul [Min.], Univ.) HA.

Ernst Blesalski und Willy Berger, *Beiträge zur Kenntnis der Huminsäuren*. Die durch Sedimentation erhaltenen Huminsäuren waren durch 1—1,2% Asche verunreinigt u. wurden mit Hilfe der *Elektrosmose* so gereinigt, daß der Aschegehalt nur noch 0,1% betrug. Die chem. Zus. wird angegeben. Die Unters. auf Abspaltung von CO_2 bei niederer Temp. ergab, daß die bis zu 70° ausgetriebene CO_2 infolge Absorption aus der Luft aufgenommen ist. Vff. untersuchten weiter das kolloidale Verh., die B. von Salzen u. das Verh. der Huminsäuren gegen O_2 . (Braunkohle 23. 197—201. Techn. Hochschule Berlin) FRANCKENSTEIN.

E. Biochemie.

Hanns v. Lengerken, *Über Widerstandsfähigkeit organischer Substanzen gegen natürliche Zersetzung*. In Diaphanol (Chlordioxyd-Essigsäure) nach E. SCHMIDT hellten sich fossile Reste von Insekten (aus Torfablagerungen u. Bernstein) vollständig auf, so daß das Chitin u. die Struktur bis auf die feinsten Einzelheiten erkannt werden konnten. (Biol. Zentralbl. 43. 546—55. 1923; Ber. ges. Physiol. 24. 428—29. 1924. Ref. DÖRRIES.) SPIEGEL.

A. R. Moore, *Luminescenz bei Mnemiopsis*. (Vgl. HEYMANS u. MOORE, Journ. Gen. Physiol. 6. 273; C. 1924. I. 1954.) Bei der im Dunkeln adaptierten Ktenophore *Mnemiopsis leidyi* verursacht mechan. Reizung Leuchten entlang den 8 Reihen von Ruderplatten. Leuchtpapier, das durch Auffangen des leuchtenden Sekretes auf Filterpapier gewonnen ist, leuchtet in Lsgg. von K_2SO_4 , KCl , MgSO_4 , SrCl_2 , CaCl_2 , nicht in NaCl u. MgCl_2 . Wechsel des pH von 6 bis 8 ist ohne Einfluß. Belichtung des Papiers mit so scharfem Licht längere Zeit hindurch, daß es das Leuchten des lebenden Tieres unterdrückt, ist auf das Leuchten dieses Papiers ohne Einw. (Journ. Gen. Physiol. 6. 403—12. Neu-Braunschweig, RUTGERS Coll.) WOLFF.

E. Wertheimer, *Weitere Studien über die Permeabilität lebender Membranen*. VI. *Über die Permeabilität von Säuren und Basen. Einfluß der Temperatur auf die Permeabilität*. (V. vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 201. 488; C. 1924. I. 1207.) Der Durchgang von Säuren durch eine lebende Froschhautmembran ist kein einfacher Lösungsvorgang. Die Membran, durch die eine Säure hindurchgegangen ist, besitzt auch nach gründlichem Waschen noch veränderte Eigenschaften in Bezug auf Durchlässigkeit. Die Permeabilität für Säuren u. saure Farbstoffe ist reversibel gesteigert, die für Basen u. bas. Farbstoffe herabgesetzt. Für Alkalien gilt das entgegengesetzte. Der Einfluß der Temp. auf die Permeabilität ist bedeutend. Temp.-unterschiede von 1° geben noch deutliche Unterschiede in der Durchlässigkeit der Froschhautmembran, besonders wenn ein Temp.-gefälle zwischen außen u. innen

vorhanden ist. Die Permeabilitätsveränderung durch Gerbsäure ergab eine ganz allgemeine Hemmung, grundverschieden von der der Nichtleiter. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 203. 542—57. Halle, Univ.) FRANK.

William Seifriz, *Reaktion des Protoplasmas auf Salze und antagonistische Wirkung von Salzen und Alkohol.* (Vgl. Ann. of botany 37. 489; C. 1924. I. 1937.) KNO₃-Lsg. von durchschnittlich 0,3-molarer Konz. ruft in den Epidermiszellen von *Elodea* *Plasmolyse* hervor, nach Vorbehandlung mit 0.128 molaren Lsgg. von KNO₃, NaCl oder CaCl₂, erst in etwas höherer Konz., in niedrigerer schon nach Vorbehandlung mit 0,064-molarer Lsg. von SrCl₂ oder BaCl₂, oder mit W., das Spuren Cu enthält. Die *Plasmaströmung* wird verringert durch KNO₃, NaCl, CaCl₂, erhöht durch SrCl₂, BaCl₂, u. Spuren Cu. Ionen gleicher Wertigkeit haben also nicht durchgehends gleiche Wrkg. — Die Wrkg. von A. wird durch NaCl oder NaCl + CaCl₂ vermindert, durch CaCl₂ allein nicht. (Botan. gaz. 76. 389—402. 1923; Ber. ges. Physiol. 24. 446—47. 1924. Ref. SUESSENGUTH.) SPIEGEL.

Rudolf Mond, *Untersuchungen zur Theorie der Entstehung bioelektrischer Ströme.* Membrane aus *gerbsaurer Gelatine* geben elektromotor. Kräfte, die konstant u. reversibel sind. Die Wirksamkeit der Ionen ist von der [H⁺] abhängig. Die Stellung der organ. Ionen in der Reihe weicht von der aus „Ölketten“-Messungen erhaltenen wesentlich ab. An Gelatinegallerten lassen sich sehr hohe Konzentrationseffekte erzielen, deren Größe bei mittleren Salzkonz. ein Maximum hat. Mit Euglobulinlsg. u. mit Casein lassen sich „Eiweißketten“ herstellen, die in bemerkenswertem Maße die bioelektr. Ströme nachahmen. Mit Eiweißkörpern verschiedener Rk. oder Kombinationen verschiedener Eiweißkörper lassen sich zweiphas. Ketten herstellen. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 203. 247—61. Kiel, Univ.) WOLFF.

E₁. Enzymchemie.

F. Moll, *Bemerkung zu dem Aufsatz „Verlauf der Enzym-Reaktionen“.* (Vgl. ARRHENIUS, Ztschr. f. angew. Ch. 36. 455; C. 1924. I. 1803.) Mit Ausnahme der 1,5 ccm Lipase-Tabellen läßt sich feststellen, daß der Wert $\alpha:t$ für t -Minimum und $t-\infty$ den geringsten Wert hat und von diesen Enden nach der Mitte ein Maximum zeigt. Es handelt sich bei der Kurve um eine sehr flache Wahrscheinlichkeitskurve. (Ztschr. f. angew. Ch. 36. 547. 1923. Berlin.) JUNG.

J. J. Nitzescu und J. Cosma, *Oxydierende Fermente in den Bestandteilen der Samen von grünen Bohnen und Sojabohnen.* Die Mehle aus den verschiedenen Bestandteilen der Samen beider Bohnenarten weisen einen verschiedenen Gehalt an *Dehydrogenasen* auf. Die vital wichtigen Bestandteile sind reich an diesen Fermenten, vor allem der Embryo. Die Hüllen enthalten keine Fermente, die Cotyledonen wenig. (C. r. soc. de biologie 89. 1247—50. 1923. Cluj, Univ.) ARON.

J. M. Nelson und Grover Bloomfield, *Einige Charakteristika der Saccharase-wirkung.* (Vgl. NELSON u. VOSBURGH, Journ. Americ. Chem. Soc. 39. 790; C. 1921. I. 33.) Die Zuckerkonz., bei der die Zuckerspaltung durch Saccharase mit maximaler Geschwindigkeit verläuft, ist unabhängig von Temp. u. [H⁺] (vgl. KUHN, Ztschr. f. physiol. Ch. 125. 28; C. 1923. I. 1129). Die Geschwindigkeit der Hydrolyse läßt sich zwischen p_H 2,75—3,3 u. p_H 8,4 durch die empir. Gleichung von NELSON u. HITCHCOCK (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 2632; C. 1922. III. 385) $n = 1/t \cdot (\log 100/(100 - p) + 0,002642 \cdot p - 0,0_6 886 p^2 - 0,0_8 1034 \cdot p^3)$ darstellen. Abweichungen wegen Inaktivierung des Enzyms („die krit. [H⁺]“) finden Vf. für 25° bei 2,75, für 30° bei 3,0, für 35° bei 3,3. — Für alle angegebenen Temp. ist das Optimum der Rk. zwischen p_H 4,5 u. p_H 5,0. Bei Benutzung des Wertes n ist also das Optimum viel schärfer zu ermitteln, als es SÖRENSEN (Biochem. Ztschr. 21. 131 [1909]) sowie MICHAELIS u. DAVIDSON (Biochem. Ztschr. 35. 386; C. 1911. II. 1248) sowie bei Benutzung von k der Gleichung für monomole-

kulare Rk. ermittelt haben. — Auch bei Benutzung von n anstatt k erhält man eine Dissoziationsrestkurve, die von der Temp. unabhängig ist. — Der Temperaturkoeffizient nach ARRHENIUS wächst mit der Verringerung der Acidität (bei p_H 2,5 ist $2A = 7,69$, bei p_H 5 ist $2A = 8,85$, bei p_H 8,5 ist $2A = 16,96$ für 25–30°). — Die Saccharasewrkg. geht in 2 Stadien vor sich, deren eines unabhängig von Temp. u. $[H^+]$ ist, während das andere von diesen Einflüssen abhängt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 1025–43. New York, Columbia Univ.) A. R. F. HESSE.

John Brownlee, *Über die Lage der optimalen Temperatur bei der Wirkung eines Lysinfermentes*. $T = 1/\mu \cdot \log r/K - 1/\mu \log t$. Dabei ist T die absol. Temp., t die Temp. des Vers. Beobachtete Temp. beim Optimum der Wrkg. von Epeira-Lysin u. berechnete stimmen fast ganz überein. (Biochemical Journ. 18. 16–18. Nat. Inst. med. Res.) MÜLLER.

Mary L. Caldwell, *Eine Untersuchung über den Einfluß der neuen schwefelhaltigen Aminosäure (Mueller) auf die Aktivität der Pankreasamylase*. (Vgl. SHERMAN u. CALDWELL, Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2926; C. 1923. III. 1096.) Die neue Aminosäure (vgl. J. H. MUELLER, Journ. Biol. Chem. 58. 373; C. 1924. I. 2888) beeinflusst im Gegensatz zu Cystin die stärkespaltende Kraft von Pankreasamylase nicht merklich, begünstigt aber wie alle bisher untersuchten „natürlichen“ α -Aminosäuren die saccharogenetische. (Journ. Biol. Chem. 59. 661–65. New York, Columbia Univ.) SPIEGEL.

H. V. Hume und W. Denis, *Polarimetrische Beobachtungen an Glucoselösungen nach Einwirkung von Darmschleimhaut*. Nach 24 Stdn. kann bisweilen die Drehung sich ändern (12 von 24 Fällen), teils zunehmen (5mal), teils (4mal) abnehmen. — 9mal zeigte sich Multirotation. — Beweise für B. von γ -Glucose ergaben sich nicht. (Journ. Biol. Chem. 59. 457–64. New Orleans.) MÜLLER.

J. Wohlgemuth und Y. Yamasaki, *Über die Fermente in der Haut*. Vf. konnten in allen Schichten der Haut nicht unbeträchtliche Mengen Diastase feststellen. Es wurde ferner eine Lipase gefunden, die weder chinin- noch atoxyl-empfindlich ist. Von Fermenten konnte nur ein autolyt. von mäßiger Intensität nachgewiesen werden. Katalase war stets in erheblicher Menge, sowohl in den tieferen wie in den oberflächlichen Hautschichten vorhanden. Zweifach hydrierte Benzolderiv., wie Brenzcatechin, wurden von der Haut oxydiert u. zwar stärker als Adrenalin. (Klin. Wehscr. 3. 1113–14. Berlin, Rudolf-Virchow Krankenh.) FRANK.

J. Zaykowsky, *Einwirkung des Chymosins auf die Eiweißstoffe der Milch*. I. *Einwirkung des Chymosins auf das Colostrum*. Vf. gibt eine zusammenfassende ausführliche u. krit. Darst. der Literatur über die Frage nach der Identität von Chymosin u. Pepsin. Vf. neigt nach eigenen Verss. zu der Ansicht, daß es sich um 2 Enzyme handelt. — Gleich nach dem Melken gerinnt das Colostrum durch Lab ebenso leicht wie Milch, jedoch ist die Gerinnungsgeschwindigkeit etwas kleiner. Entgegengesetzte Angaben anderer Autoren beruhen auf Verwendung patholog. Milch oder auf Mangel an Ca^{++} -Ionen. (Biochem. Ztschr. 146. 189–97. Wologda, Milchwirtschaftl. Inst.) A. R. F. HESSE.

E₂. Pflanzenchemie.

Yasuhiko Asahina und Ginsaku Hongo, *Über Kessylalkohol*. I. Der von BERTRAM u. GILDEMEISTER (Arch. der Pharm. 228. 483) aus Baldrianarten erhaltene Kessylalkohol hat nach Unterss. der Vf. $[\alpha]_D^{25} = -44,72^\circ$; mit Vanillin-HCl entsteht eine kirschrote Färbung; die Verb. ist beständig gegen $KMnO_4$. Phenylurethan, $C_{11}H_{15}O_3N$, F. 168°; Acetat, $C_{16}H_{19}O_5$, $Kp_{760} 157-158^\circ$. — α -Kessylketon, $C_{11}H_{17}O_2$, aus A. Nadeln, F. 105°, ll. in organ. Mitteln, keine oder geringe Färbung mit Vanillin-HCl; wahrscheinlich ident. mit dem von BERTRAM u. GILDEMEISTER er-

haltenen Oxydationsprod.; *Semicarbazon*, Prismen, F. 234—235°. Mit NH_4OH entstehen 2 *Oxime*, $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{NO}_2$, rhomb. Prismen, F. 153—154° u. Nadeln mit $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, F. 65—70°, letztere entstehen ausschließlich beim Oximieren in neutraler Lsg., sie sind l. in H_2SO_4 unter Bräunung u. Entw. von SO_2 ; aus dieser Lsg. fällt mit W. ein gelbliches Pulver, F. 160°, Zus. wie Oxim, in Gegensatz zu diesem durch Vanillin-HCl tief rot gefärbt werdend („*Isoxim*“). Einw. von w. konz. H_2SO_4 gibt ein gelbliches Pulver, *Verb.* $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{ON}$ (Oxim- H_2O , Nitril?), F. 155°, durch Vanillin-HCl tiefrot gefärbt. — β -*Kessylketon*, $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_2$, aus dem α -Keton durch mehrstd. Erwärmen mit alkoh. HCl, Fällen mit W.; aus A. Nadeln, F. 111—112°, keine Färbung mit Vanillin-HCl; *Semicarbazon*, Blättchen, F. 190—191°. — *Isokessylalkohol*, $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_2$, aus dem α -Keton durch Red. mittels $\text{Na} + \text{A}$., Prismen, F. 118 bis 119°, ll. in A., Ä., Bzl., wl. in Bzn.; mit Vanillin-HCl tiefrote Färbung; *Phenylurthan*, gelbliches kristallin. Pulver, F. 50—52°. — *Verb.* $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{N}$, aus dem α -Keton (1 Mol.) in Ä. + Na (2 Mol.) + $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ (3 Mol.); nach 16-std. Stehen Versetzen mit Cu, wss.-alkal. Lsg. mit CO_2 gesätt., danach angesäuert; weißes Pulver, F. 100—108°, ll. in organ. Mitteln, unl. in Bzn.; keine Färbung mit Vanillin-HCl; anscheinend Oxim einer Ketosäure, die aus dem α -Keton durch Ringspaltung entstanden ist; Cu-Salz, $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{N}\frac{1}{2}\text{Cu}$, grünliches Pulver, l. in Aceton, F. 168 bis 169°. (Journ. Pharm. Soc. Japan 1924. Nr. 506. 13—17.) HABERLAND.

Erik Hägglund und Bror Sundroos, *Zur Kenntnis der Alkoxygruppen des Holzes und des Lignins von Fichte*. (Vgl. Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 7. Nr. 8; C. 1919. III. 186.) Mit der Methode von FEIST (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 2094; C. 1900. II. 537) bezw. WILLSTÄTTER u. ÜTZINGER (LIEBIGS Ann. 382. 129; C. 1911. II. 1142) wurde festgestellt, daß die Alkoxygruppen im Fichtenholz ausschließlich Methoxygruppen sind. (Biochem. Ztschr. 146. 222—25. Åbo [Finland], Akad.) A. R. F. HESSE.

G. Dupont und M. Barraud, *Über die Zusammensetzung des ätherischen Öls von Pinien (Pinus pinea)*. In Spanien gewonnenes Pinienharz wurde der Wasserdampfdest. unterworfen u. lieferte dabei 16—18% *Terpentinöl*, D_{15} 0,8506; dieses wurde der fraktionierten Dest. unterworfen, wobei sich folgende, aus der Rotation berechnete Zus. ergab: *Pinen* 16,7%, *Limonen* 75,4%, D_{15} 0,8460, n_D^{20} 1,4713, $[\alpha]_D = -123,7^\circ$, *Tetrabromid*, F. 104—105°, *Dibromhydrat*, F. 63—64°, *Nitroschlorid*, F. 104°, 6,6% *Sesquiterpen Verb.* $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$, farblose, angenehm riechende Fl., opt.-inakt., D_{15} 0,9157, n_D^{20} 1,4983, keine kristallisierten Derivv. bildend; 1,3% Oxydationsprodd., die dem KW-stoff beigemengt sind. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 35. 625—31. Lab. de l'Inst. du Pin.) HABERLAND.

Oscar Czerny, *Über das aus Fichten der Bukowina stammende Terpentinöl*. Vf. hat das aus Fichten in der Nähe von Czernowitz u. Dorna-Vatra gesammelte Harz der Wasserdampfdest. unterworfen. Es bestand aus 23,97% *Terpentinöl* u. 75,32% *Colophonium*. Die Zus. des Terpentinöls war folgende: 64% *l*-*Pinen*, 15,50% *Dipenten*, 11,0% *l*-*Sylvestren*, 3,57% *Bornylacetat*, 5,93% *Sesquiterpene*. Der *Colophoniumanteil* wurde in einer Fe-Retorte dest. u. ergab: 9% Säuren, darunter CH_2COOH u. *Bernsteinsäure*; 7,5% *Sapininol* nach Behandeln mit KOH u. H_2SO_4 gelbes, leicht flüchtiges Öl, D_{15} 0,920, Kp. 135°, Entflammungstemp. 12,5°; 85% Öl, bis 225° gelb, von 225—350° blau fluoreszierend, D. 0,970, Entflammungstemp. 130°; 3,50% Koks. (Bulet. Soc. de Chimie din România 6. 39—41. Czernowitz, Univ.) HABERLAND.

Alphonse Mailhe, *Zersetzung von Chlorophyllextrakten*. Der alkoh. *Chlorophyllextrakt*, bestehend aus dem Farbstoff, Wachsen, Fettsäuren u. Harzen, erfährt beim Erhitzen mit ZnCl_2 oder MgCl_2 eine ähnliche Zers. wie vegetabil. Öle, es entsteht ein dem natürlichen Petroleum ähnlich zusammengesetztes KW-stoffgemisch, dem Äthylen-KW-stoffe beigemengt sind. Beim allmählichen Erhitzen von 200 g

Extrakt mit 30 g $MgCl_2$ bis auf 350° wurde ein Gas erhalten, der Zus. nach 57% CO_2 , 14% CO , 9% CnH_{1n} , 20,5% H_2 . Die einzelnen Fraktionen (*gesätt. u. Athylen-KW-stoffe*) hatten folgende D.D.¹⁸: < 150° = 0,7331; 150–200° = 0,7632; 200 bis 230° = 0,7803; 220–260° = 0,8013; 260–290° = 0,8217; 290–350° = 0,8490. Der Rückstand ist vasinartig. Die unterhalb 150° sd. Fraktion ist farblos; Geruch nach fetten Ölen. Aus den Fraktionen 260–290° u. 290–350° scheiden sich allmählich weiße Nadelchen, F. 56–57° ab, anscheinend *Dinonylketon*, $(C_6H_{10})_2CO$. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 1988–90.)
HABERLAND.

W. Brandt und F. Sehlund, *Über deutsche Geraniumarten*. Die unterird. Teile deutscher Geraniaceen besitzen hohen Gerbstoffgehalt; Vf. gibt die Zahlen für einige Arten. Ein geeignetes Verf. zur Best. des Gerbstoffs wird beschrieben. *Ellagsäure* kommt in freiem Zustande in den Pflanzen vor; sie wird unter Umständen sogar in kristallin. Zustande im Gewebe abgelagert. (Pharm. Ztg. 69. 597–98. Frankfurt a. M., Pharmakognost. Inst.)
DIETZE.

P. W. Danckwortt und P. Luy, *Zur Kenntnis der Alkaloide der Yohimberinde*. Nach Übersicht über das Schrifttum berichten Vf. über einige Verss. mit *Yohimbin* u. über Unters. eines Nebenalkaloids vom F. 135°, darin u. in der Unmöglichkeit, die Base selbst oder Salze oder Derivv. in kristallin. Zustande zu erhalten, mit dem von SPIEGEL kurz beschriebenen *Yohimbenin* übereinstimmend, aber von Zus. $C_{23}H_{34}O_8N_2$. Es enthält für diese Mol.-Größe, die durch Zus. von Au- u. Pt-Salz bestätigt wird, 1 OCH_3 u. anscheinend 1 NCH_3 , kein Methylenoxyd (auch nicht bei *Yohimbin*). Spaltung mit Alkali führte zu einer Säure, die sich durchaus gleichartig der *Yohimboasäure* zeigte. Ein phenolartiges OH konnte nicht nachgewiesen werden (unl. in Alkali, keine Rk. mit $FeCl_3$), dagegen wurde ein *Monoacetylderiv.* erhalten. Bei Behandlung mit $NH_4(OH)Cl$ wurde eine Base von niedrigerem F. u. etwas höherem N-Gehalt gewonnen; es scheint aus einem Gleichgewicht zwischen Enol- u. Ketoform mit starker Verschiebung nach jener ein Oxim gebildet zu sein. Red. mit Pd-Hydrosol gelang beim *Yohimbin* nicht, mit Na-Amalgam in schwach saurer Lsg. auf dem Wasserbade nahm dieses Alkaloid 2 oder 4, die Base 135° 2 At. H auf. Devardasche Legierung in schwach alkal. Medium spaltet *Yohimbin* bei Erhitzen weitgehend u. liefert in der Kälte eine intensiv rotgelbe N-freie Substanz (Sintern 185–190°, Zers. 210–220°). Oxydation der Base 135° mit $KMnO_4$ verlief sehr weitgehend, es konnte nur $CH_3 \cdot NH_2$ nachgewiesen werden. $Hg(C_2H_3O_2)_2$ gab kein Resultat. Entsprechend der *Yohimbinsulfosäure* von BARGER u. FIELD ließ sich auch aus der Base 135° eine Sulfosäure erhalten. Diese Base scheint sowohl ein Mono- als ein Dijodmethylat zu bilden. Bei Erhitzen mit CH_3J auf 125° wurde außerdem J angelagert. Verss., *Yohimbin* durch Erhitzen mit Essigsäure zu einem Isomeren umzulagern, blieben ergebnislos. Erhitzen mit HCl (D. 1,19) führte zu einem Prod. von ähnlichem Verh. wie das von SCHOLTZ (Arch. der Pharm. 253. 622; C. 1916. I. 709) aus *Isobebeerin* auf gleiche Weise erhaltene *Isobebeeridin*; sein F. (unscharf, ca. 270°) lag nahe dem der *Yohimboasäure*, doch ist es im Gegensatz zu dieser II. in A. Von Br nimmt *Yohimbin* bei der Bromid-Bromatmethode rund 3 At. auf, aber nicht höher als Perbromid, sondern in fester, nicht titrierbarer Form, während von J 3 At. in Perjodidform angelagert werden, ähnlich wie bei Chinin.

Versuchsteil. Rückstände von Herst. des *Yohimbins* wurden mit wss. Oxalsäure ausgezogen. Aus den erkalteten Lsgg. schieden sich die Oxalate z. T. ab, z. T. wurde mit $NaOH$ gefällt, die Fällung wieder in Oxalsäure h. gel., zunächst die saure Lsg. ausgeäthert, dann nach Zusatz von überschüssiger $NaOH$ (um eine phenolartige Base in Lsg. zu halten). Die äth. Anzüge aus der alkal. Lsg. wurden mit HCl -Gas behandelt, wobei sich die Chlorhydrate ölig abschieden. Ihre Trennung erfolgt am besten durch Aceton, das das *Yohimbinsals* ungel. läßt, die

anderen löst. Aus der Lsg. wurde die Hauptmenge des Acetons abdest., dann der Rest nach Zusatz von W., die restierende wss. Lsg. wieder alkal. ausgeäthert, die äth. Lsg. nach Einengen u. Trocknen mit Na₂SO₄ mit äth. Lsg. von Oxalsäure gefällt u. der Nd. in W. gel. u. mit NH₃ gefällt. So wurde die Base C₁₉H₂₄O₂N₂ gewonnen, gelblichweißes, amorphes Pulver, Bräunung u. Sintern von 95° an, F. 133—135°, $[\alpha]_D = +122,32^\circ$ (in A., 0,3924 g in 100 ccm), ll. in CH₃(OH), A., Chlf., Essigester, Eg., CS₂, Aceton, weniger l. in Ä. u. Bzl., noch weniger in Bzn. u. Lg. Durch konz. H₂SO₄ schwach gelblich, dann mit K₂Cr₂O₇-Krystall violette, bald verschwindende Schlieren. Mit konz. HNO₃ keine Färbung. Mit FRÖHDES Reagens erst nach einiger Zeit langsam tiefblau, mit ERDMANN'S Reagens graublau, dann über grünlich verschwindend. Salze, meist aus trockener äth. Lsg. durch äth. oder konz. alkoh. Lsg. der betreffenden Säure (HCl-Salz mit trockenem HCl-Gas), ll. in CH₃(OH), A., Aceton, Essigester, Eg., etwas weniger l. in W. u. Chlf., fast unl. in Ä., Bzn., Bzl. u. Toluol: *HCl-Salz*, gelblichweiß, Sintern von 85° an, tiefbraun bei 200°, F. 215—216° (Zers.), $[\alpha]_D = +119,16^\circ$ (in A., 0,2182 g in 100 ccm). *Nitrat*, Sintern 145°, F. 185°. *Sulfat*, bei 120° lebhaft zers. *Acetat*, Sintern 120°, F. 155—156°. *Oxalat*, Bräunung von 65—70° an, F. ca. 215° (Zers.). *Pikrat*, citronengelb, bei 100° mißfarbig, Zers. 140—145°. *Pikrolonat*, dunkelgelb, bei 110—120° dunkelbraun, Zers. 145—150°. *Au-Salz*, C₁₉H₂₄O₂N₂·HAuCl₄ (die Analyse gab zu wenig Au), hellchokoladenbraun, nach Trocknen gelbbraun, wl. in W., sl. in A., Essigester, Aceton, Sintern 45—50°, Erweichen 85—90°, F. 100—102° (Zers.). *Pt-Salz*, (C₁₉H₂₄O₂N₂)₂·H₂PtCl₆ (gefundene Pt-Zahl zu niedrig), gelb, Zers. 210—215°. — *Acetylderiv.*, C₁₉H₂₂O₂N₂·O·CO·CH₃(?) mit (C₂H₅)₂O u. NaC₂H₃O₂, weißlich mit Stüch ins Rötliche, Sintern von 45° an, Erweichen von 98°, F. 102 bis 103°. sl. in A., Aceton, Bzl., Chlf., fast unl. in W. u. Bzn.

Hydroyohimbin, C₂₂H₃₀O₂N₂ oder C₂₂H₂₈O₂N₂, mit Na-Amalgam erhalten, feine Nadeln (aus 50%_{ig}. A.), F. 215—215,5°, Lösungsverhältnisse ähnlich wie bei Yohimbin, auch Farbkk. ähnlich, nur mit FRÖHDES Reagens langsam marineblau, dann dunkler. — *Reduktionsprod. aus Base 135°*, C₁₉H₂₆O₂N₂, weißlichgelb, amorph, Sintern von 95° an, F. 115°, Löslichkeitsverhältnisse wie bei der Ausgangsbase. — *Sulfosäure der Base 135°*, C₁₉H₂₈O₂N₂·SO₃H, gelblichweiß, amorph, F. 293—298° (Zers.). (Arch. der Pharm. 262. 81—104. Hannover, Tierärztl. Hochsch.) SPIEGEL.

E. Švagr, *Untersuchung des Toxins des Wasserschiefelings (Cicuta virosa)*. Die Wurzel des Wasserschiefelings enthält überhaupt keine Alkaloide, u. die unter dem Namen *Cicutin* beschriebene Substanz existiert nicht. Auch Glykoside sind in der Wurzel nicht enthalten. Unter dem Einfluß der Enzyme werden die extrahierten Substanzen außerordentlich leicht oxydiert, wobei mindestens 2 harzartige Stoffe entstehen. Die Toxine werden durch Oxydation nicht merklich verändert. Das *Cicutoxin* hat saure Eigenschaften, liefert eine in absol. A. unl., in W. l. Bleiverb. u. besitzt ein charakterist. Absorptionsspektrum. Außer *Cicutoxin* enthält die Wurzel höchstwahrscheinlich noch ein toxisches Prinzip *Cicutocinin*, das keine Bleiverb. liefert u. dessen physiolog. Verh. von dem des ersteren qualitativ wie quantitativ verschieden ist. (Chemické Listy 17. 109—12. 166—69. 1923.) STOJ.

Minko Dobreff, *Über ein neues Sekretin in der Brennessel. (Urtica dioica L.)* Vf. stellte aus lufttrockenen Brennesselblättern durch Erwärmen mit 5%_{ig}. H₂SO₄ u. Abstumpfen des Filtrats bis zu schwachsaurer Rk. ein Sekretin her. Wie beim Spinatsekretin stieg nach subcutaner Injektion die Menge u. parallel damit der Säuregehalt des Magensaftes. (Münch. med. Wchschr. 71. 773—74. Berlin. Univ.) FRANK.

Julius Zellner, *Beiträge zur vergleichenden Pflanzenchemie. VII. Über Knautia silvatica Dub.* (VI. vgl. ASZKENAZY, Monatshefte f. Chemie 44. 1; C. 1923. III. 679.) I. Blätter. Der Auszug mit PAe. bildet eine schwarzgrüne, salbige M.,

SZ. 64, VZ. 165 u. ist ziemlich reich an Nichtfetten u. Chlorophyll. Beim Verseifen mit alkoh. KOH wird neben undefinierten Prodd. im äther. Auszug *Myricylalkohol* gefunden, in der wss. Seifenlsg., Fettsäuren, Harzsäuren u. phlobaphenartige Körper nachgewiesen. Die Unterlage enthält kein Glycerin, keine Phosphorsäure. — Im darauffolgenden Auszug der Substanz mit Ä. wird ein *Harzalkohol*, F. 245–46° nicht krystallis. erhalten. — Der Rückstand der beiden Extraktionen ist ein typ. *Phlobaphen*. — Die in W. l. Körper des A.-Auszuges sind überwiegend Gerbstoffe. Aus der Natronschmelze wurde *Protocatechusäure* isoliert, daneben entsteht in der Schmelze CH_2COOH . — Es konnten *Invertzucker* u. *Cholin* nachgewiesen werden. — Im Wasserauszug ist ein kolloides Kohlenhydrat, das als *Galaktopentosan* erkannt wurde, wegen der B. von Schleimsäure mit HNO_3 u. der B. von Furfurol bei Dest. mit HCl. Außerdem enthalten die Blätter *Methylpentosane* u. *Stärke*. — II. Blüten. Im PAe.-Auszug *Fettsäuren*, F. 55°, u. zwei unverseifbare Stoffe, von denen einer (F. 64°) in Essigester zl. ist. — Im Ä.-Auszug sind 2 amorphe Harze. — *Phlobaphen* wie in den Blättern. — Der in W. l. Teil des A.-Auszuges enthält ein *Anthocyan*, einen Protocatechusäure liefernden *Gerbstoff* u. *Invertzucker*. — Im W.-Auszug pektinartiges Kohlenhydrat. — Es werden genau die quantitativen Verhältnisse angegeben, wobei auffallend ist, daß die Zahlen für Blüten u. Blätter sehr ähnlich sind, u. daß die Blüten einen hohen Gehalt an Gerbstoffen zeigen. (Monatshefte f. Chemie 44. 247–53.) A. R. F. HESSE.

Konstantia Püringer, Beiträge zur vergleichenden Pflanzenchemie. VIII. Über Chamaenerium angustifolium Scop. (VII. vgl. vorst. Ref.). Die Pflanze wird in Rußland wohl wegen der Form ihrer Blätter als Teeverfälschungsmittel benutzt. — I. Blätter. PAe.-Auszug ist eine dunkelgrüne fettige Masse, SZ. 85,34, VZ. 161,3, JZ. 108,9. Aus den 30,17% Unverseifbarem, die keine Karotenrk. gaben, wurde ein *Wachsalkohol*, $\text{C}_{22}\text{H}_{46}\text{O}$, F. 76° isoliert; sein Acetylprod., aus A. unregelmäßige Blättchen, aus Ä. Nadeln, F. 58°. — Aus dem Verseifungsprod. des Rohfettes wurden Fettsäuren, F. 50°, SZ. 202,6, erhalten, wahrscheinlich ein Gemisch von *Palmitin-* u. *Stearinsäure*, sowie in Ä. l. Harzsäuren; in der sauren Unterlage sind *Glycerin* u. *Phosphorsäure* (Lecithin). — Aus dem Ä.-Auszug wurde ein *Harzalkohol*, F. 256–260° unter Zers., runde Körnchen; addiert in CHCl_3 -Lsg. Jod (Additionsprod. F. 118–120°); Acetylprod. F. 178–180°. — Im A.-Auszug *Phlobaphen*; der in W. l. Teil des A.-Auszuges enthält *Gerbstoffe*, *Cholin*, *Invertzucker*. — Im W.-Auszug Pentosen. — *Stärke* ist nur in sehr kleiner Menge vorhanden. — II. Blüten. Aus den unverseifbaren Teilen des braungrünen PAe.-Auszuges wurde ein *Paraffin* isoliert, das nach dem F. 63° vielleicht $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ oder $\text{C}_{18}\text{H}_{38}$ ist, sowie ein KW. F. 68°, der vor dem Paraffin durch den Mischschmelzpunkt (F. 56°) als verschieden erkannt wurde. — Die freien Säuren des Verseifbaren sind wahrscheinlich auch ein Gemisch von *Palmitin-* u. *Stearinsäure* (F. 52°, SZ. 206,1); in der Unterlage ist *Glycerin* u. *Phosphorsäure*. Weiter wurden wie in den Blättern *Phlobaphene*, *Gerbstoffe*, *Kohlenhydrate*, *Invertzucker* mit überwiegend *Fructose* sowie ein *Anthocyan* gefunden. — Die quantitativen Analysen zeigen ähnlich wie bei *Knautia* (vorst. Ref.) eine auffallende Übereinstimmung in der Zus. von Blüten u. Blättern. (Monatshefte f. Chemie 44. 255–60.) A. R. F. HESSE.

Chaja Feinberg, Johann Herrmann, Leopoldine Röglsperger und Julius Zellner, Beiträge zur vergleichenden Pflanzenchemie. IX. Zur Chemie der Rinden I. (VIII. vorst. Ref.). 1. Feldahorn (Acer campestre L.). Aus dem PAe.-Auszug wurden *Cerylalkohol* u. *Phytosterin* isoliert; im Verseifbaren wurde eine Säure mit mehr als 18 C-Atomen (SZ. 180) gefunden, deren JZ. 105,6 jedoch auf *Linolensäuren* deutet, sowie wahrscheinlich *Arachinsäure*, F. 75°; im sauren Filtrat sind *Glycerin*, *Phosphorsäure*, *Cholin*. — Im Ä.-Auszug ist wahrscheinlich ein *Isomeres* (F. 75°) des bekannten *Octadecylalkohols*. — *Phlobaphene* (I) u. *Gerbstoffe* (II) sind reichlich

vorhanden; die ermittelten Formeln $C_{22}H_{30}O_{10}$ (I) bzw. $C_{20}H_{24}O_{10}$ (II) zeigen, daß in diesem Falle die Phlobaphene keine Oxydationsprodd. der Gerbstoffe sein können. Nach Hydrolyse der Gerbstoffe erhielt man Glucosazon, F. 204°. — *Invertzucker*, *Cholin*, *Pentosen* (keine Glucose, Mannose oder Galaktose) sowie *Allantoin* wurden gefunden. — 2. Hasel (*Corylus Avellana* L.). Im PAe.-Auszug ist *Stearinsäure*. Ferner wurde ein cerinartiger Körper gefunden, für den der Name *Corylol* vorgeschlagen wird; Nadeln aus A., F. 240° unter Zers., deutliche Cholestolrk.; Acetylprod. aus A. Blättchen, F. 102°; Benzoylderiv. Blättchen, F. 136°. Im PAe.-Auszug wurde noch ein *Wachsalkohol* gefunden: Blättchen aus PAe. F. 75°, keine Cholestolrk., wahrscheinlich ident. mit dem bei Feldahorn beschriebenen Octadecylalkohol. — Im Ä.-Auszug *Harzsäuren* F. 272° u. ein Alkohol, F. 254°, der *Corylresinol* genannt wird; Acetylderiv.: Nadeln aus A., F. 215°. — *Phlobaphene*, *Gerbstoffe* u. *Invertzucker* sind reichlich vorhanden. — Prüfung auf Basen negativ. — Im W.-Auszug *Pentosen* neben wenig *Galaktose* u. *Glucose*. — 3. Grauerle (*Alnus incana* L.) PAe.-Auszug. Wenig ungesätt. Fettsäuren, wenig Glycerin, viel Phosphorsäure. Ferner wurde gefunden ein cerinähnlicher Körper, der *Alnulin* genannt wird: flach prismat. Krystalle aus h. A., F. 261° (Zers.), zll. in PAe., $CHCl_3$, Bzl.; wl. in A., CH_3OH , Ä., Aceton; Cholestolrk. zweifelhaft, Hesse-Salkowskische Rk. schwach, opt. inaktiv, addiert Br (F. 210°); Benzolderiv. konnte nicht erhalten werden; Acetylprod. F. 237°, vielleicht $C_{28}H_{36}COOCH_3$. *Alniresinol*, ein Harzalkohol, in A. usw. leichter l. als Alnulin, F. 179°, Mol.-Gew. 514 entsprechend $C_{24}H_{38}O_3$; Acetylderiv., Nadeln, F. 258°, ll. in A. — Bei fraktionierter Krystallisation von Alniresinol wurden breite Nadeln, F. 210° erhalten, die mit Vorbehalt als $C_{24}H_{36}O_3$ angesehen werden. — Im Ä.-Auszug Harzsäuren u. -körper. — *Phlobaphene*, *Gerbstoffe*, *Invertzucker* mit überwiegend *Glucose*, *Pentosen*, *Galaktose*, keine Alkaloide u. Abbauprodukte von Eiweiß wurden gefunden. (Monatshefte f. Chemie 44. 261—77.)

A. R. F. HESSE.

Josef Einleger, Jolantha Fischer und Julius Zellner, *Zur Chemie heterotropher Phanerogamen*. IV. (III. vgl. ZELLNER, Monatshefte f. Chemie 40. 311; C. 1920. I. 226). 1. Die Arbeit soll den Beweis bringen für die von ZELLNER (l. c.) ausgesprochene Vermutung, daß bei grünen Parasiten ebenso wie bei chlorophyllarmen phanerogamen Schmarotzern u. Pilzen (vgl. HASENÖHRL u. ZELLNER, Monatshefte f. Chemie 43. 21; C. 1922. III. 1059) infolge Anreicherung wasserlöslicher Mineralstoffe die Parasiten höheren osmot. Druck zeigen als die Wirtspflanzen. Bei Analyse des Holzes von Parasit u. Nährbaum [*Viscum album* (Mistel) auf *Populus alba* (Pappel) u. bei *Loranthus europaeus* auf *Quercus pedunculata* (Eiche)] erhalten Vf. folgende Zahlen (in % der Trockensubstanz) für die osmot. wirksamen Substanzen:

Holz von	In h. W. l. Stoffe	Lösliche Mineral- stoffe	Freie Säuren	Reduz. Zucker	Lösliche N-Verbb.	H ₂ O im lebenden Material
Viscum	25,57	1,74	1,15	0,30	—	42,96
Populus	9,07	0,54	0,58	0,78	—	31,60
Loranthus	14,16	0,97	0,37	1,14	0,23	30,28
Quercus	7,68	0,39	0,26	3,24	0,05	28,00

Übereinstimmend mit den Verhältnissen bei nichtgrünen Parasiten sind die in W. l. Stoffe u. N-Verbb., sowie die Säuren im Parasiten in größerer Menge als im Wirt, die reduzierenden Zucker in geringer Menge vorhanden. — Enzyme spielen bei phanerogamen Parasiten eine untergeordnete Rolle. Bei *Viscum* wurde keine Amylase u. Salicinase, bei *Loranthus* keine Amylase, vielleicht *Amygdalase*

u. eine beträchtliche Menge *Saccharase* gefunden; bei beiden Parasiten wurde eine *Oxydase* gefunden.

2. Chem. Unters. der beiden Parasiten. *Viscum album* L. a) Vegetative Organe. PAe.-Auszug enthält neben 43,9% Nichtfett, die hauptsächlich Harzstoffe sind, einen wachsartigen Stoff (F. 55–60°) u. Fettsäuren, wahrscheinlich Öl, *Linol-* u. *Palmitinsäure*. — Aus dem Ä.-Auszug erhielten Vff. einen amorphen Harzkörper, Zersetzungspunkt 245°, u. einem kryst. Harzalkohol; dieser wurde auch aus dem in W. unl. Teil des Ä.-Auszuges erhalten: *Visciresinol*, C₁₈H₃₆O₂, Nadeln aus h. Ä., bräunt sich bei 250°, zersetzt sich bei 274–276°, Mol.-Gew. 243. $[\alpha] = +48,67^\circ$, Rotfärbung mit Essigsäureanhydrid u. konz. H₂SO₄, addiert 2 J. — In dem in W. l. Teil des Ä.-Auszuges waren keine Saponine, dagegen *Glucose* u. *Cholin*. Die Base C₈H₁₁N (LEPRINCE, C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 940. [1907]) wurde nicht gefunden. Im W.-Auszug ist ein pektinartiges *Kohlenhydrat*. — b) Beeren. Im PAe.-Auszug wurde ein *Wachsalkohol*, F. 71°, *Viscin* (siehe bei *Loranthus*) u. *Palmitinsäure* gefunden. — Phlobaphene sind nicht vorhanden. — Ferner wurden gefunden *Invertzucker*, wenig *Cholin*, ein pektinartiges *Kohlenhydrat*. Die extrahierten Beerenschalen sind nicht klebrig, schwerer hydrolysierbar als Pektin, geben bei Hydrolyse *Glucose*, *Galaktose* u. *Pentosen*.

Loranthus europaeus L. a) Blätter. PAe.-Auszug enthält 49,37% Unverseifbares, *Ölsäure*, *Palmitinsäure* u. mehrfach ungesättigte Säuren, *Glycerin*, auffallend viel *Phosphorsäure*. Im Unverseifbaren ist *Loranthylalkohol*, C₂₄H₅₀O, aus Ä. F. 71–72°, l. in PAe., Ä., Benzol, Essigester, Aceton, Phenol, Mol.-Gew. 350, *Acetylderiv.*, Blättchen aus Ä., F. 57–58°, *Benzoylderiv.*, F. 56–57° u. ein *Paraffin* C₁₀H₂₂, Blättchen, F. 65°. Ferner wurden gefunden *Phlobaphene* (es wird eine Tabelle der Rkk. gegeben), ein Protocatechusäure liefernder *Gerbstoff*, kleine Mengen *Cholin*, *Invertzucker*, ein pektinartiges *Kohlenhydrat*, keine Glucoside oder Alkaloide. Das reichliche Vork. von Gerbstoffen im Gegensatz zu *Viscum* ist bei der Verwandtschaft der Pflanzen auffällig. — b) Beeren. Im PAe.-Auszug ist wahrscheinlich *Cetylalkohol* u. das *Viscin* von REINSCH (C. 1861. 148), das besser den Namen *Visciresin* erhält. Es ist ein in PAe., Ä., Eisessig, Benzol, CHCl₃, Aceton ll. amorpher Harzkörper, F. 65–66°, $[\alpha] = +14,5^\circ$. Die mögliche Formel ist (C₁₀H₁₈O)_x. *Acetylprod.* F. 70–72° hat keine deutliche Harzrk. Bei trockener Dest. erhält man als Hauptteil eine hellgelbe Fl. (Kp. 170°), u. einen ger. Rückstand. Die über das Na-Salz gereinigte Säure ist reinweiß, F. 49–50°; die Menge reichte nicht zur Analyse; die Substanz ist ident. mit der aus *Viscum* erhaltenen. — Das *Viscautschin* von REINSCH (l. c.) ist fraglich. — Ferner wurden gefunden *Gerbstoffe*, reichlich *Invertzucker*, *Cholin*, pektinartiges *Kohlenhydrat*, keine Phlobaphene. — In den Hydrolysenprodd. des Celluloseschleimes konnte nur *Glucose* u. nicht *Galaktose* u. *Pentosen* nachgewiesen werden; der Schleim enthält also im Gegensatz zu dem vom *Viscum* keine Pektinkomponente. (Monatshefte f. Chemie 44. 277–95.)

A. R. F. HESSE.

E₃. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

A. Malge, *Die verschiedenen Stadien der Stärkecondensation*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 90. 685; C. 1924. I. 2784.) Bei der B. von Stärke in auf Zuckerlsgg. keimenden Samen von Bohnen oder Lupinen kann man durch J-KJ nachweisen, daß bei der Synthese dieselben Stadien durchlaufen werden wie bei der Hydrolyse der Stärke; diese Stadien können in ein u. derselben Zelle nachgewiesen werden. Der Umstand, daß gewisse Plastiden mit J-KJ dauernd rot gefärbt bleiben, deutet darauf, daß dieses Stadium einen gewissen Stabilitätszustand darstellt, in dem manche Stärkekörner verharren; diese Erscheinung führt auch zu der Vermutung, daß zur vollständigen Stärkecondensation wahrscheinlich mehrere Katalysatoren erforderlich sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 1998–2000.) HABERLAND.

P. Freundler, *Veränderung des Jods bei L. flexicaulis in der Zeit der jährlichen Schößlinge; Rolle der stipo-frondalen Zone.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 515; C. 1924. I. 1938.) Es wird gezeigt, daß die Faktoren, die den J-Gehalt der Laminarien beeinflussen, die gleichen sind, die bei den diastat. Rkk. eine wesentliche Rolle spielen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 1625—28.) SPIEGEL.

Henrik Lundegårdh, *Der Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration in Gegenwart von Salzen auf das Wachstum von Gibberella Saubinetii.* Die Ggw. von Salzen ist von großem Einfluß auf die Widerstandsfähigkeit des Pilzes gegen höhere [H]. (Biochem. Ztschr. 146. 564—72. Hallands Väderö [Schweden].) WOLFF.

J. M. Brannon, *Einfluß von Glucose und Fructose auf das Wachstum von Pilzen.* (Vgl. Botan. gaz. 76. 370; C. 1924. I. 1548.) Die in der Literatur vertretene Ansicht, daß Glucose in erster Linie bei der Atmung verbraucht werde, Fructose der Gewebebildung diene, findet in den Versuchsergebnissen des Vfs. keine Stütze. In einigen Fällen schienen für *Aspergillus* u. *Penicillium* die Verhältnisse der Entw. bei Fructose etwas günstiger zu liegen, sonst ergaben sich keine besonderen Unterschiede. (Botan. gaz. 76. 257—73. 1923; Ber. ges. Physiol. 24. 335—36. 1924. Ref. WALTER.) SPIEGEL.

Otto Warburg und Tsunao Uyesugi, *Über die Blackmansche Reaktion.* (Vgl. WARBURG, Biochem. Ztschr. 103. 188; C. 1920. III. 15.) Die Rk. wird durch HCN gehemmt. Im Verb. der Peroxydspaltung u. der genannten Rk. gegenüber Narcoticis (*Methyl-, Äthyl-, Propyl-, i-Butyl-, i-Amyl- u. Phenylurethan*) besteht weitgehende Übereinstimmung. (Biochem. Ztschr. 146. 486—92.) WOLFF.

Jehiel Davidson und Edgar T. Wherry, *Durch wachsende Sämlinge in Säurelösungen hervorgerufene Änderungen in der Wasserstoffionenkonzentration.* Weizensämlinge wurden in Lsgg. von HCl, HNO₃, H₃PO₄, H·CO₂H, CH₃-CO₂H, (CO₂H)₂, (CH₂-CO₂H)₂, C₆H₅-CO₂H u. Phthalsäure zum Wachsen gebracht. Von den organ. Säuren ließen HNO₃ in frühem Wachstumsstadium u. H₃PO₄ in späterem die größten Änderungen der Rk. erkennen, diese Änderungen dürften also mehr der Absorption als der Neutralisation zuzuschreiben sein. Vorheriges Wachstum der Versuchsobjekte in an säurebildenden Elementen armen Nährlsgg. verminderte ihre Fähigkeit, die Acidität saurer Lsgg. herabzusetzen, offenbar durch Erzeugung funktioneller Störungen. In Lsgg. der organ. Säuren wurden die größten Änderungen der Rk. festgestellt, die aber vielleicht teilweise oder ganz mikrobiolog. Tätigkeit zuzuschreiben sind. (Journ. Franklin Inst. 197. 839—40. U. S. Bureau of Chem.) SPIEGEL.

N. Cholodny, *Über Protoplasmaänderungen bei Plasmolyse.* (Vgl. Beih. z. Bot. Zentralblatt 39. I. 231; C. 1924. I. 1049.) Bei Plasmolyse erfährt die oberflächliche Plasmaschicht mehr oder weniger beträchtliche kolloidchem. Veränderungen. Nichtelektrolyte scheinen nur wasserentziehend u. verdichtend zu wirken, Elektrolyte außerdem die Viscosität zu vergrößern. Dieser Unterschied der Wrkg. ließ sich bei einigen Pflanzenzellen (Knospenschuppen von *Hydrocharis morsus ranae*, Epidermiszellen der Innenseite der Zwiebelschuppen von *Allium Cepa*) schon durch mkr. Beobachtung feststellen, die bei anderen Objekten bisher keine sichere Unterscheidung zuließ. Die Vergrößerung der Viscosität resultiert aus der Wechselwrkg. zwischen den Kationen der Salze u. der negativ geladenen dispersen Phase des Protoplasmas. Sie wird in einigen Fällen durch Zusatz irgendwelcher mehrwertiger Anionen aufgehoben. — Beobachtungen über die Plasmolyse lassen den physikal.-chem. Zustand des Protoplasmas annähernd beurteilen. Die Viscosität scheint am größten bei einigen Landgewächsen, am geringsten bei einigen Wasserpflanzen zu sein, im übrigen für jede Zelle unter n. Verhältnissen eine charakterist., ungefähr konstante Größe zu haben. (Biochem. Ztschr. 147. 22—29. Kiew, Univ.) SP.

R. Ninomiya, *Der Einfluß von Antikörpern und Komplement auf biologische Funktionen von Bakterien. 1. Der Einfluß spezifischer Ambozeptoren mit und ohne Komplementzusatz auf das Leuchtvermögen von Leuchtbakterien.* Zusatz geringer Mengen von aktivem oder inaktivem Normalserum verstärkt die Phosphoreszenz von Leuchtbakterien wesentlich, wahrscheinlich durch Verbesserung des Nährbodens. Dagegen hemmt inaktives Immunserum (vom Kaninchen gewonnen) das Leuchtvermögen um so stärker, je höher die Konz. daran ist. Dies ist wahrscheinlich begründet durch die Agglutination, welche die Oberfläche verkleinert u. den für das Leuchten erforderlichen Zutritt von Luft zu den einzelnen Bakterien erschwert. Weitere Beeinträchtigung erfährt das Leuchten, wenn außer Immunserum noch Komplement zugesetzt wird. Hier wird eine schädigende Wrkg. auf die Bakterien als Ursache anzunehmen sein. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie 39. 498—512. Greifswald, Univ.) SPIEGEL.

H. Dold, *Ein neues Verfahren zur Isolierung von Bakteriensporen aus Bakteriengemischen.* Versetzt man eine Aufschwemmung eines Bakteriengemisches, das sich aus sporenhaltigen u. nicht sporenhaltigen Bakterienarten zusammensetzt, bis zur Sättigung mit Harnstoff, läßt dann das Gemisch 5—10 Min. lang im Wasserbade bei 37° oder 1/2 Stde. im Brutschrank bei 37° oder 2—4 Stdn. lang bei Zimmertemp. stehen, so erhält man nach Verimpfung des Materials auf Agar lediglich ein Wachstum von sporenhaltigen Bakterienarten. Das Verf. ist demnach geeignet zur Isolierung von Sporen, wie Milzbrandsporen, aus Bakteriengemischen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 91. 350—51. Marburg a. L., Inst. f. experim. Therap.) FRANK.

José Carra, *Die Aminosäuren in Beziehung zur Farbstoffbildung des Bacillus pyocyaneus.* Über die Ergebnisse, soweit sie der Überschrift entsprechen, ist bereits an anderer Stelle (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 91. 154; C. 1923. III. 1550) berichtet. — *Pyocyanin* entsteht als Leukobase, erst an Luft zum Farbstoff oxydiert, ist ein Anthracenderiv. der Formel $C_{14}H_{14}ON_2$, wirkt auf Tiere nicht krankmachend. *Pyoxanthin* bildet sich aus dem Cyanin langsam bei diffusum Lichte in Chlf.-Lsg. (unter Einw. von freier Chlor). Mit Pepton u. Gelatine als N-Quelle bildet sich lediglich Cyanin, bei Ggw. von Eiweiß auch Fluorescein. Manche Zuckerarten hindern durch die entstehende Säure die B. des Cyanins, auch Glycerin wirkt darauf ungünstig. In Mischkulturen mit *Styptokokken* u. Milzbrand sowie in Ggw. von Antiserum wird kein Pigment gebildet. (Biochim. e terap. sperim. 10. 419—26. 1923. Modena, Univ.; Ber. ges. Physiol. 24. 397. Ref. SELIGMANN.) SPIEGEL.

O. T. Avery und H. J. Morgan, *Einfluß einer künstlichen Peroxydase auf das Wachstum anaerober Bacillen.* Steriles unerhitztes Pflanzengewebe (Kartoffel) kann für das Wachstum hämoglobinophiler Keime das Blut ersetzen u. in Bouillon aerobes Wachstum verschiedener anaerober Bacillen ermöglichen. Vff. betrachten diese Wrkgg. unter dem Gesichtspunkte der B. u. Zerstörung von Peroxyd. Auf die B. von solchem u. die Unfähigkeit, es bei Mangel von Peroxydase u. Katalase zu zerstören (vgl. Journ. Exp. Med. 39. 275; C. 1924. I. 2160), ist vielleicht das Unvermögen der Anaerobier zu Wachstum bei Luftzutritt zurückzuführen. Es mußten dann künstliche Peroxydase gleiche Wrkg. wie Pflanzengewebe ausüben. Mit $FeSO_4$ direkt konnte der Vers. nicht gemacht werden, weil es in der Bouillon gefällt wurde. Es wurde deshalb eine künstliche Laccase nach DONY-HENNAULT durch Fällung einer Lsg. von $FeSO_4$ u. Gummi arabicum mit A. hergestellt, und diese, in W. l., durch Bouillon nicht gefällt, zeigte in der Tat die erwartete Eigenschaft. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 21. 59—60. 1923. New York, ROCKEFELLER Inst. f. med. res.; Ber. ges. Physiol. 24. 492. 1924. Ref. SELIGMANN.) SPIEGEL.

M. Molliard, *Einfluß der mineralischen Zusammensetzung des Nährmediums auf die Struktur von Sterigmatocystis nigra*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 161; C. 1924. I. 1813.) Mit den früher beschriebenen Änderungen chem. Natur infolge Veränderung in der Zus. der Nährfl. ändert sich auch das Wachstum u. das Aussehen des Mycels. Bei Verwendung von Chloriden des Mg, Fe u. Zn an Stelle der Sulfate ist das Wachstum sehr verlangsamt; es bildet sich etwas Citronensäure, u. im Gegensatze zum n. Verhältnis wird von den Komponenten des zugesetzten Rohrzuckers die Lävulose am schnellsten verbraucht. Das Mycel bildet dann eine sehr dichte M. von schleimiger Konsistenz. Unterdrückung des K in Nährfl. führt zu weitgehender Veränderung der Mycelfäden u., ebenso wie Zusatz von Säure, zu B. von Riesenzellen u. Sterilität. Wahrscheinlich ist auch bei der Säurwerk. die Entziehung von K aus dem Organismus die eigentliche Ursache dieser Veränderungen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 1865—67.) SPIEGEL.

M. Molliard, *Einfluß der Natur der Zucker auf die Bildung organischer Säuren durch Sterigmatocystis nigra im aus dem Gleichgewicht gebrachten Medium*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 161; C. 1924. I. 1813.) Gibt man zur Nährfl. bei konstantem Glucosegehalt wechselnde Mengen Lävulose, so wächst die Menge der gebildeten Glucosäure mit dem Gehalte an letzterer, bis dieser den an Glucose erreicht. Die Aschenbestandteile der verwendeten Zuckerpräparate spielen dabei keine Rolle. — Von anderen Zuckern lieferte nur Maltose eine merkliche Menge Säure, anscheinend Glucosäure, Lävulose wirkte hier nicht steigernd. Lactose, Galaktose, Arabinose, Raffinose führten nicht zur B. von Säure. — Auch für B. von Oxal- u. Citronensäure ist Saccharose das geeignetste Material. (C. r. soc. de biologie 90. 1395—97.) SPIEGEL.

J. Supniewski, *Der Stoffwechsel der cyclischen Verbindungen bei Bacillus pyocyaneus*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 89. 1379; C. 1924. I. 1679.) Untersucht wurden Benzol, Phenol, Toluol, Benzoesäure, Phenyllessigsäure, Mandelsäure, o-Phthalsäure, Salicylsäure, Salicylin, Anilin, o-Diaminobenzol, Sulfanilsäure, l-Tyrosin, l-Tryptophan, Indol, Anthranilsäure, m- u. p-Amidobenzoesäure. Die Mehrzahl der Benzolderivv. wird vom Bacillus pyocyaneus nicht abgebaut; er vermag nur die aliphat. Kette zu zerstören. Die Aminobenzolverbb. sind für ihn sehr schlechte N-Quellen. Salicylin wird gespalten, die Glucose zerstört, das Saligenin in Salicylsäure umgewandelt. Tyrosin wird weitgehend abgebaut, Tryptophan bis zu $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, wobei aus Indol anscheinend Anthranilsäure entsteht. Aus dem Indol entsteht sehr langsam $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, ebenso aus Anthranilsäure, während m- u. p-Aminobenzoesäure nicht zers. werden u. ebensowenig wie o- u. m-Aminozimtsäure als C- oder N-Quelle dienen können. Die cykl. wie die aliphat. Aminosäuren werden abgebaut, wobei zuerst die COOH-Gruppe zerstört wird u. NH_3 entsteht. (Biochem. Ztschr. 146. 522—35. Warschau, Inst. f. Serumforschg.) WOLFF.

H. Braun, A. Stamatelakis, Seigo Kondo und R. Goldschmidt, *Der Verwendungsstoffwechsel säurefester Bakterien*. II. Mitteilung: *Der Verwendungsstoffwechsel der Kaltblütertuberkelbacillen (Blindschleimentuberkelbacillus und Schildkrötentuberkelbacillus Friedmann.)* (I. vgl. Biochem. Ztschr. 145. 381; C. 1924. I. 2922.) Ameisensäure als C-Quelle wird nicht verwertet, wohl aber Essigsäure, Propionsäure u. Buttersäure; Oxalsäure u. auch meist Milchsäure nicht. Bernsteinsäure, Äpfelsäure u. Citronensäure werden ausgenutzt, Weinsäure nicht. CH_2OH , A., Amylalkohol u. Mannit werden nicht verwertet, wohl aber Glycerin u. Glucose, aber nicht Lactose, Maltose, Saccharose. NH_3 ist eine gute N-Quelle, auch KNO_3 , NaNO_3 , nicht Glykokoll, Asparagin, asparaginsaures Na, Tyrosin, wohl aber Alanin u. glutaminsaures Na; l-Leucin nur mühsam. Die erstgenannten unverwerteten Verb. werden aber in Ggw. von Na-Acetat verwandt. MgSO_4 begünstigt das Wachstum. Der Verwendungsstoffwechsel der Kaltblütertuberkelbacillen ist also

enger als der der Saprophyten. (Biochem. 146. 573—81. Frankfurt a. M. Univ.) WOLFF.

Ludwig Bogendorfer, *Hemmungstoffe aus Bakterien und ihren Kultursubstraten*. Mit Rücksicht auf das d'Herellesche Phänomen schien es erforderlich, von neuem zu prüfen, ob davon abhängig in den Bakterienkulturen besondere hemmende Stoffe gebildet werden. Vf. konnte dies für alle untersuchten Bakterien in fl. Nährböden bestätigen. Die betreffenden Stoffe finden sich stets, wenn die Kulturen mehrere Tage alt sind. Sie wirken gegen die eigene Art u. gegen fremde, gehen durch Ton- u. Membranfilter von nicht zu geringer Porenweite, werden durch Temp. über 60° geschädigt, durch A., Ä., Aceton u. Bzl. extrahiert. Sie werden daher zu den Lipoiden zu rechnen sein, falls sie nicht solchen lediglich fest anhaften. Extraktion von Bakterienzellen liefert Hemmungstoffe der gleichen Art. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 41. 620—36.) SPIEGEL.

Ludwig Bogendorfer, *Über Bakteriostanine, lipidartige, bakterienhemmende Stoffe im Dünndarmsaft und in den Dünndarmepithelien*. Hemmungstoffe von der Art der in Bakterienkulturen gebildeten oder aus Bakterien extrahierbaren (vgl. vorst. Ref.) finden sich nicht in den Lipoidextrakten von Körperzellen, wohl aber in geringer Menge in menschlichen Faeces, reichlich im Dünndarmsaft. Auch aus der Schleimhaut des Dünndarms, nicht aber aus derjenigen anderer Darmabschnitte lassen sich solche Stoffe, für die der Name *Bakteriostanine* vorgeschlagen wird, durch Extraktion mit A. oder Ä. gewinnen, u. auf ihre Ggw. wird hauptsächlich die relative Keimarmut des Dünndarms zurückgeführt. Ist die Dünndarmflora patholog. reich, so werden im Dünndarmsaft keine Hemmungstoffe gefunden, ebensowenig darin u. in der Dünndarmschleimhaut nach Verabreichung von Mitteln, welche diese schädigen. Vergleiche zwischen den Bakteriostaninen u. den bisher bekannten Antikörpern lassen sich nicht ziehen. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 41. 637—53. Würzburg, Med. Klin.) SPIEGEL.

Dombray und Vlaicovitch, *Baktericides Vermögen des Lauchs (Allium sativum)*. Ein Präparat, das 40% A. u. 9% Alliumessenz enthält (von Dr. COIRRE), zeigte stärkere baktericide Kraft gegenüber verschiedenen Bakterien, als dem Gehalte an A. entspricht. (C. r. soc. de biologie 90. 1428—29. Nancy, Fac. de méd.) SPIEGEL.

Yoshio Yasaki, *Wirkung und Neubildung des d'Herelleschen Agens in ihren Beziehungen zu vitalen Vorgängen in der Bakterienzelle*. (Untersuchungen über Bakteriophagen. I.) Wrkg. u. Neubildung des Lysats erfolgen nur bei günstigen Ernährungsbedingungen der zugehörigen Bakterien, sind offenbar an gesteigerte Lebenstätigkeit derselben eng gebunden. Vielleicht werden Stoffwechselfvorgänge der Bakterien durch das lyt. Agens so beeinflußt, daß sie einerseits zu einer Auflösg. der Zelle, andererseits zur Neubildung des wirksamen Prinzips führen. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 102. 526—39.) SPIEGEL.

O. Olsen und Yoshio Yasaki, *Das Verhalten des lytischen Agens d'Herelles bei der Destillation und in Durchlüftungsversuchen*. (Untersuchungen über Bakteriophagen. II.) (I. vgl. vorst. Ref.) Vff. halten ihre Angabe, daß unter den von ihnen gewählten Bedingungen (vgl. Klin. Wechschr. 3. 278; C. 1924. I. 1811) eine wahre Verflüchtigung von Lysin stattfindet, aufrecht. Sie halten für möglich, daß auch an sich nicht flüchtige Körper in feinsten Zerteilung Eigenschaften annehmen, die sie den flüchtigen nahebringen. Wenn dies bei anderen Stoffen bisher nicht festgestellt sei, so sei die besondere Feinheit des Nachweises von Lysin in Rücksicht zu ziehen. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 102. 540—53.) SPIEGEL.

Yoshio Yasaki, *Die Abhängigkeit der Eigenschaften des lytischen Agens d'Herelles von der Verdünnung und vom Medium*. (Untersuchungen über Bakteriophagen. III.) (II. vgl. vorst. Ref.) In starken wss. Verdünnungen (wss. Lsg. des

Nd. aus Lysatbouillonkultur durch A., direkten starken Verdünnungen der Lysatbouillon, Vakuumdest. von solcher) zeigt sich das lyt. Agens leicht adsorbierbar u. zersetzlich unter Bedingungen, bei denen das mit Nährbouillon verd. keine oder nur geringe Veränderungen erleidet. Der Unterschied wird so erklärt, daß gegenüber der Adsorptionswrkg. von Kaolin oder Berkefeldkerzen, ferner gegenüber den Einflüssen, die bei Eindampfen, Trocknen, Dest. u. Erwärmen zu Schwund der Lysatwrkg. führen können, Bestandteile der Nährbouillon, des Fleischwassers u. Peptonwassers schützende, vielleicht auch bindende Wrkg. auf das lyt. Agens besitzen. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 102. 554—67. Berlin, Univ.) SPIEGEL.

Paul Hauduroy, *Wirkung der Gelatine auf das d'Herellesche Phänomen*. Die hemmende Wrkg. der Gelatine dürfte lediglich ihrer großen Viscosität zuzuschreiben sein. Agar, Gummi, auch Weißei, in genügender Menge dem Peptonwasser zugesetzt, wirken gleichfalls hemmend. Der Grad der Wrkg. hängt, wie sich in Verss. mit Weißei deutlich zeigte, von der Menge des Zusatzes ab. Man erhält wieder die Erscheinungen der Lyse, wenn man die bakteriophagenhaltige Gelatinekultur mit hinreichenden Mengen Peptonwasser verd. (C. r. soc. de biologie 90. 1463—64. Paris, Fac. de méd.) SPIEGEL.

A. Distaso, *Über die cuprophilen Mikroben*. In Glycerinagar oder koaguliertem Serum, denen einige Tropfen 1%ig. CuSO_4 -Lsg. zugesetzt waren, absorbierten Tuberkelbacillen des Menschen, des Rindes, des Geflügels Cu unter Blaufärbung der Kultur, nicht aber andere säurebeständige Bacillen, Coli-, Typhus-, Paratyphus-, Diphtheriebacillen, Proteus, Staphylo- u. Streptokokken, Microc. melitensis. In fl. Nährböden absorbieren auch die cuprophilen Tuberkelbacillen kein Cu. Ihre Lebensdauer u. pathogene Wrkg. wird durch die Absorption nicht beeinflusst. (C. r. soc. de biologie 90. 1224—25.) SPIEGEL.

Julius Hirsch, *Zur Biochemie des Vibrio cholerae. Quantitative Untersuchung des Nitratstoffwechsels*. Die gesonderte Best. von Nitrat u. Nitrit nebeneinander wurde nach dem Verf. von STRECKER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 51. 997; C. 1919. II. 641) durchgeführt. Die Verss. ergaben, daß in Peptonwasserkulturen des Cholera-vibriosis Nitrate quantitativ zu Nitriten reduziert werden, zunächst langsam, nach 48 Stdn. mit fortsetzender Beschleunigung. Umfang u. Verlauf der Red. sind unabhängig von Einsaat u. initialem Wachstum der Vibrionen, die Reaktionsgeschwindigkeit wächst mit steigender Nitratkonz. (bis 0,3%). Der Nitrat-O kann in der Kultur mangelnden Luft-O, nicht ersetzen. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 102. 503—16. Berlin, Univ.) SPIEGEL.

E. G. Schmidt, W. H. Peterson und E. B. Fred, *Der Abbau der Pentosane durch Schimmelpilze und andere Mikroorganismen*. (Vgl. Journ. Biol. Chem. 54. 19; C. 1923. III. 501.) Die Verss. wurden mit mehreren Aspergillusarten, Penicillium glaucum, Rhizopus nigricans u. einer Cunninghamella ausgeführt, indem der Nährlag. fein gepulverter Mais oder gepulvertes Roggenstroh nebst den Sporen zugesetzt wurde. Die Pilze konnten bei 28° im Mais innerhalb 100 Tagen ca. 50%, im Roggenstroh in 300 Tagen ca. 35% der Pentosane zersetzen. Im Mycel der Pilze finden sich Pentosane zu ca. 1%, auch bei pentosefreiem Nährboden, sie können dem Pilz später als Kohlenhydratquelle dienen. Bei Züchtung auf xylosehaltigem Nährboden enthalten die Pilze mehr Pentosane als bei Züchtung auf Rohrzucker. — Holz (Erle, Pappel, Birke) führte bei obiger Versuchsanordnung nicht zu Wachstum der Pilze. Es wurde in Boden bei 30° gehalten, worin nach 2 Monaten Gerste u. Rotklee ausgesät wurden. Dabei wurde schnelle Zerstörung der Pentosane, in 6 Monaten zu ca. 60% festgestellt; sie wurden leichter angegriffen als Cellulose, Lignin u. andere Bestandteile. (Soil science 15. 479—88. 1923. Madison, Univ. of Wisconsin; Ber. ges. Physiol. 24. 395—98. 1924. Ref. DÖRRIES.) SPIEGEL.

A. Fernbach und Sébastien Nicolau, *Über den Einfluß des Salpetersäurestickstoffs auf die Funktion der Hefe als alkoholisches Ferment.* (Vgl. FERNBACH u. LANZENBERG, C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 726; C. 1911. I. 31.) Auch in außer Zucker rein anorgan. Nährlegg. zeigt KNO_3 starke Begünstigung der Gärung, besonders wenn keine andere N-Quelle zugegen ist, u. besonders, wenn alle anderen Salze fehlen. (C. r. soc. de biologie 90. 1212—14.) SPIEGEL.

E. Tierchemie.

Fritz Grassow, *Beiträge zur Kenntnis des Wollfettes.* Verseifung von Rohwollfett mit $\frac{1}{2}$ -n. alkoh. KOH ergab im Mittel: 35,63% Alkohole, 58,99% Säurev, 2,40% Unl. Aus den Rohsäuren wurde durch Extraktion mit PAe. Krystallisieren des PAe.-Rückstandes aus A. + W., nochmaliges Auskochen der wachsartigen Krystallmasse mit PAe., Überführung in den Äthylester, Verseifung desselben mit alkoh. LiOH u. Zers. des Li-Salzes (unl. in W. u. organ. Lösungsm.) reine *Cerotinsäure* gewonnen. Ihre Formel ist $\text{C}_{27}\text{H}_{54}\text{O}_2$ (nicht $\text{C}_{28}\text{H}_{52}\text{O}_2$). Aus Aceton, F. 78°, SZ. 137,9, gesätt., opt. inakt. Die folgenden Derivv. wurden meist aus dem mit SOCl_2 erhältlichen *Chlorid* (salbenartig, F. 47°), das aber nicht isoliert wird, in Ggw. von Pyridin dargestellt: *Methylester*, $\text{C}_{28}\text{H}_{56}\text{O}_2$. Nadelchen aus Essigsäuremethylester, F. 62° (korr.), VZ. 133,1, ll. außer in CH_3OH . — *Äthylester*, $\text{C}_{29}\text{H}_{58}\text{O}_2$. Aus CH_3OH , F. 59—60° (korr.), VZ. 128,4. — *Anilid*, $\text{C}_{28}\text{H}_{56}\text{ON}$. Auch direkt aus der Säure oder den Estern mit Anilin erhältlich. Blumenkohlartige Gebilde aus Essigester, Nadelbüschel aus CH_3OH oder Aceton, F. 97° (korr.), ll. — *Phenylhydrasid*. Mkr. Nadeln aus CH_3OH , bei 61° völlig geschmolzen. — *Menthylester*, $\text{C}_{27}\text{H}_{54}\text{O}_2$. Mkr. Blättchen aus Aceton, F. 43—44°, ll. außer in CH_3OH . — *Phenylester*, $\text{C}_{28}\text{H}_{56}\text{O}_2$. Blättchen aus Aceton, F. 59°, ll. — *Cholesterinester*, $\text{C}_{54}\text{H}_{98}\text{O}_2$. Blättchen aus Essigester, F. 63° nach Sintern bei 55°, ll. außer in A., CH_3OH , hygroskop. $[\alpha]_D^{21} = -20,15^\circ$; $-20,03^\circ$ (in Acetyltetrachlorid). — *Anhydrid*, $\text{C}_{27}\text{H}_{52}\text{O}$. Aus Chlorid + Säure + Pyridin in Ä. Nadelbüschel aus Aceton, F. 79°, ll. in Chlf., Essigester, wl. (im Gegensatz zur Säure) in A., Aceton, PAe. — *Amid*, $\text{C}_{27}\text{H}_{54}\text{ON}$. Aus Essigester, F. 106°, l. in Chlf., Bzl., CCl_4 , wl. in A., Essigester, fast unl. in Aceton, Essigsäuremethylester, CH_3OH , Ä., PAe. — Ein Vergleich dieser Cerotinsäure u. ihrer Derivv. mit der aus Bienenwachs isolierten ergab völlige Identität beider, die von DARMSTÄTTER u. LIFSCHÜTZ angezweifelt worden war.

Die beim Verseifen des Wollfettes entstehende unl. Substanz (obige 2,40%) wird am einfachsten isoliert, wenn man nach dem Verseifen mit verd. H_2SO_4 neutralisiert, Ä. bis zur Lsg. der Fettsäuren zusetzt u. die grauen Flocken absaugt. Reinigung aus CCl_4 + PAe. Blättchen aus Bzl., Pyridin, Essigester, Nadelbüschel aus CCl_4 , Chlf., F. 102—104°, wl. in A., CH_3OH , unl. in Ä., gesätt. Ist identisch mit der von DARMSTÄTTER u. LIFSCHÜTZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 1474 [1896]) als *Lanocerinsäureanhydrid* bezeichneten Verb. der Formel $\text{C}_{30}\text{H}_{58}\text{O}$. Die ursprünglich isolierte Substanz stellt wahrscheinlich die *Lanocerinsäure*, $\text{C}_{30}\text{H}_{60}\text{O}_4$, vor, eine Dioxysäure, die beim Schmelzen in das Anhydrid übergeht. Letzteres besitzt noch Säurecharakter (Anhydrisierung zwischen den beiden OH-Gruppen). Beim Kochen der Säure mit verd. Säuren entsteht das echte *Lacton*, $\text{C}_{30}\text{H}_{58}\text{O}_3$ (Anhydrisierung zwischen OH u. CO_2H). Dieses (F. 88°) erhielt Vf. auch bei allen Verss., das Anhydrid in andere Derivv. umzuwandeln. Ein K-Salz der Säure entsteht durch Einw. von schw. KOH auf das Lacton; ll. in W., sonst unl. Aus seiner Lsg. fallen Säuren wieder das Lacton aus. Durch doppelte Umsetzung bilden sich die anderen Salze. — Über das Ag-Salz wurden ferner erhalten: *Lanocerinsäuremethylester*, $\text{C}_{31}\text{H}_{62}\text{O}_4$. Aus Aceton, F. 79—80°, gelblich, ll. außer in W. — *Benzylester*, $\text{C}_{17}\text{H}_{36}\text{O}_4$. Aus Aceton, F. 80°, feinkörnig, hygroskop., unl. in W., wl. in A., CH_3OH , Aceton, sonst ll. — *Lanocerinsäurebenzoesäureanhydrid*, $\text{C}_{36}\text{H}_{57}(\text{OH})_2\text{CO}$.

O. COC_6H_5 . Mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$. Aus Aceton, F. 76° , feinkörnig, zl. oder ll. außer in CH_2OH . (Biochem. Ztschr. 148. 61—75. Kaiser WILHELM-Inst. f. Faserstoffchemie, Berlin-Dahlem.)
LINDENBAUM.

Friedrich Holtz, *Über das Vorkommen des Agmatins bei niederen Tieren*. Aus der „Argininfraktion“ von Extrakten des Riesenkieselschwammes, *Geodia gigas*, konnte Vf. *Agmatin* isolieren; identifiziert als *Agmatinpyktrat*, $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4$, $2\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_7$, Zers. bei ca. $243\text{—}244^\circ$ u. *Agmatinchloraurat*, $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4$, 2HAuCl_4 ; Arginin u. Kreatinin waren in dem Basengemisch nicht vorhanden. (Ztschr. f. Biologie 81. 65—67. Würzburg, Univ.)
HABERLAND.

D. Ackermann, F. Holtz und H. Reinwein, *Über das Aktinin*. (Vgl. Ztschr. f. Biologie 80. 131; C. 1924. I. 784.) Die l. c. beschriebene aus der *Seeanemone* erhaltene Base *Aktinin* weist eine überraschende Ähnlichkeit mit *Stachydrin* auf. Die Analysen des HAuCl_4 -, H_2PtCl_6 - u. HCl -Salzes stimmen mit den für *Stachydrin* berechneten Werten gut überein. Die Dämpfe des H_2PtCl_6 -Salzes röteten einen mit HCl befeuchteten Fichtenspan, jedoch nicht so intensiv wie die des *Stachydrin*- Pt -Salzes; der F. des HCl -Salzes der neuen Base war 207° , der des *Chloraurats* unscharf bei ca. 169° , beide weichen von den für die entsprechenden *Stachydrin*-salze angegebenen FF. ab. Gegen Alkaloidfällungsmittel (Phosphorwolframsäure Nd., Gerbsäure kein Nd., alkoh. HgCl_2 -Lsg. u. Kaliumwismutjodidlg. Ndd., Kaliumperjodid Nd., der bei alkal. Rk. gel. wird, Pikrinsäure kein Nd., wenn Lsg. der Base nicht zu konz.) zeigte *Aktinin* dasselbe Verh. wie *Stachydrin*. Die Identität des *Aktinins* mit *Stachydrin* ist hiernach sehr wahrscheinlich. (Ztschr. f. Biologie 81. 61—63. Würzburg, Univ.)
HABERLAND.

W. S. Saadikow und N. D. Zelinsky, *Über Produkte der katalytischen Spaltung von Gänsefedern*. Die Abhandlung ergänzt die frühere (Biochem. Ztschr. 136. 241; C. 1923. III. 784) durch Anführung der experimentellen Belege u. sämtlicher Beobachtungen bei einem Vers. in größerem Maßstabe. Unter den früher nicht aufgekklärten Diaminosauren scheint sich *Diaminopimelinsäure* zu befinden. In einem Nachtrage wird eine Veröffentlichung von ABDERHALDEN (Ztschr. f. physiol. Ch. 128. 119; C. 1923. III. 936), in der dieser zu ähnlichen Ergebnissen wie die Vf. kam, besprochen. (Biochem. Ztschr. 147. 30—69. Moskau, Univ.)
SPIEGEL.

Fr. Holtz, Fr. Kutscher und Fr. Thielmann, *Über das Vorkommen des Pflanzenalkaloids Trigonellin in der Tierwelt*. Aus Extrakten des Seeigels *Arbatia pustulosa* konnten Vf. durch Aufarbeiten nach der Methode von KUTSCHER (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 11. 582 [1906]) aus der „Lysinfraktion“ *Trigonellin* erhalten. Zur sicheren Identifizierung wurden folgende Verb. dargestellt: *Trigonellinchloraurat*, $(\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2)_4\text{HAuCl}_4$, aus konz. HCl , F. 195° . — *Irreguläres Chloraurat*, $(\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2)_4$, $3(\text{HAuCl}_4)$. — *Trigonellinchlorid*, $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$, HCl . — *Trigonellinplatinat*, $(\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2)_4$, H_2PtCl_4 u. schließlich *Trigonellin*, $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$ u. seine Ferrocyanalkaliumverb., rote Prismen. Das V. des Alkaloids im tier. Organismus, sowie die Feststellung von Methylpyridylammoniumhydroxyd bei Krabben (vgl. ACKERMANN u. KUTSCHER, Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 12. 687 [1907]) u. anderen Weichtieren deutet auf einen Abbau des *Trigonellins* unter Aufnahme von H_2O u. Abspaltung von CO_2 zur Ammoniumverb. (Ztschr. f. Biologie 81. 57—60. Marburg u. Würzburg, Univ.)
HABERLAND.

A. Jess, *Zur vergleichenden Chemie der Hornhaut und der Lederhaut des Auges*. Wasserfrei enthält Hornhaut (I) 15,71% N, Lederhaut (II) 17,43%. I gibt bei Hydrolyse mehr NH_3 - u. Melanin-N als II. An Hexonbasen wurden in I (bezw. II) gefunden *Histidin* 0,99 (0,78), *Arginin* 5,51 (2,90), *Lysin* 5,52 (11,56)%. (v. GRAEFES Arch. f. Ophth. 112. 489—94. 1923. Gießen, Univ.; Ber. ges. Physiol. 24. 386. 1924. Ref. FELIX.)
SPIEGEL.

E₅. Tierphysiologie.

Otfried O. Fellner, *Über das Hormon (Geschlechtsstoff) der Placenta und das Corpus luteum, sowie die Lipide des Corpus luteum*. Berichtigung zu dem Aufsatz von S. FRANKEL u. M. FONDA (vgl. Biochem. Ztschr. 141. 379; C. 1924. I. 2438). Prioritätsreklamation bzgl. der Erkenntnis, daß der wirksame Körper in Corpus luteum u. Placenta ein Lipoid ist, der Löslichkeitsverhältnisse u. der Identität dieses Körpers aus beiden Organen. Nur die Löslichkeit in 75%ig. A., die Vf. zur Reinigung am wirksamsten fand, haben FRANKEL u. HONDA nicht erwähnt. Das damit erzielte Prod. hält Vf. jedenfalls für reiner als das von den Genannten durch Vakuumdest. gewonnene. (Biochem. Ztschr. 147. 185—86. Wien.) SPIEGEL.

Stanley B. Benedict und T. P. Nash jr., *Über den Ammoniakgehalt des Blutes*. Vff. zeigen, daß die von HENRIQUES (Ztschr. f. physiol. Ch. 130. 39; C. 1924. I. 65) ausgeführten Verss. nicht gegen, sondern für ihre Ansicht (Journ. Biol. Chem. 51. 183; C. 1922. I. 1384) von der NH₃-abspaltenden Rolle der Nieren sprechen. Die relativ geringen Erhöhungen des NH₃-Gehaltes des Nierenvenenblutes werden auf eine mangelhafte Methodik zurückgeführt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 136. 130—33. New York City, U. S. A. Univ.) GUGGENHEIM.

Esfil Kylin, *Über den Blutkalkspiegel bei der essentiellen Hypertonie. Vorläufige Mitteilung*. Der Blutkalkspiegel ist bei dieser Erkrankung erniedrigt. (Zentralblatt f. inn. Med. 45. 471—3. Eksjö [Schweden], Militärkrankenh.) WOLFF.

Edgar Wöhlisch und Karl Paschke, *Ein direkter Nachweis der spezifischen Rolle des Kalks bei der Entstehung des Thrombins*. (Mitteilungen über Blutgerinnung VII.) (V. vgl. WÖHLISCH u. PIEBITZ, Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 27. 82; C. 1922. IV. 216.) Ausführliche experimentelle Darlegungen zu den früheren kurzen Mitteilungen (vgl. Klin. Wchschr. 2. 1930. 2319; C. 1923. III. 1649. 1924. I. 1220.) (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 40. 121—36.) WOLFF.

Edgar Wöhlisch, *Blutgerinnung und Blutkörperchensenkung als Probleme der physikalischen Chemie des Fibrinogens. Ist die Stabilität der Plasmaeiweißkörper eine Funktion der Lage ihrer isoelektrischen Punkte?* (Mitteilungen über Blutgerinnung VIII.) (VII. vgl. vorst. Ref.) Die Stabilität der Plasmaeiweißkörper ist keine Funktion der Lage ihrer isoelekt. Punkte. Das Fibrinogen hat nicht die Eigenschaften eines Alkalihydrosols, da es einen isoelekt. Punkt bei $p_H = 4,85$ aufweist. Die Thrombingerinnung ist also kein reversibler Vorgang. Fibrinogen u. Fibrin haben ihren isoelekt. Punkt nicht an derselben Stelle; der des Fibrins liegt viel weiter nach dem Neutralen zu als der des Fibrinogens. Gegenüber der Einw. von Salzen weist das Fibrinogen keine abnormen Stabilitätsverhältnisse auf. Zur Erklärung des Phänomens der Blutkörperchensenkung wird der Gedanke von HÖBER über die Entladung der Erythrocyten durch adsorbiertes Plasmaeiweiß anerkannt u. weiterhin angenommen, daß das adsorbierte Fibrinogen an der Erythrocytenoberfläche eine Umwandlung im Sinne einer Denaturation mit dadurch bedingter Verlagerung seines isoelekt. Punktes nach dem Neutralen zu erfährt. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 40. 137—66.) WOLFF.

Edgar Wöhlisch, *Zur Theorie der Thrombinwirkung*. IX. Mitteilung. Über Blutgerinnung. (VIII. vgl. vorst. Ref.) Die These von STUBER u. SANO (Biochem. Ztschr. 134. 260; C. 1923. I. 709) über die Identität des Thrombins wird abgelehnt. Das SCHMIDTSche Thrombin hat auch nicht die Fähigkeit, die Gerinnung einer Fibrinogenlg. auch bei dazwischen befindlicher, für das Thrombin impermeabler Membran zu bewirken. (Biochem. Ztschr. 145. 279—85.) WOLFF.

Edgar Wöhlisch, *Weitere Untersuchungen über Blutgerinnung und Blutkörperchensenkung*. Durch geeignete Vorbehandlung (intensives Auspressen der Fibrinogenfällungen auf Filtrierpapier oder Tonplatten) wurden Fibrinogenlgg. ge-

wonnen, die durch Verd. mit 1—2%ig. NaCl-Lsg. mehr oder minder ausflocken oder völlig gelatinös erstarren. Vf. deutet dies so, daß dem Fibrinogen durch das Pressen die „stabilisierende Substanz“, *Fibrinogenstabilisator*, mechan. größtenteils entzogen wird. Zwischen diesem u. dem gel. Fibrinogen besteht wahrscheinlich ein Adsorptionsgleichgewicht. Der Stabilisator scheint ein amphoterer Elektrolyt zu sein, der die Lage des isoelekt. Punktes des gel. Fibrinogens verschiebt. Er läßt sich beispielsweise durch Auskoagulieren von gewöhnlicher Fibrinogenlg. bei ca. 90° oder durch Ultrafiltration einer solchen eiweißfrei darstellen. Thrombin führt die Gerinnung nicht dadurch herbei, daß es den Stabilisator bindet, möglicherweise im Sinne von HERZFELD u. KLINGER dadurch, daß es ihn verdrängt. Die Bedeutung dieser Befunde für das Problem der Blutkörperchensenkung wird erörtert. (Klin. Wchschr. 3. 839—40. Kiel, Univ.) SPIEGEL.

Franco di Renzo, *Untersuchungen über den Fibrinogengehalt und über die Thrombin- und Komplementwirkung des Blutes*. Unterss. an Blut von Mensch, Hund, Kaninchen, Meerschweinchen u. Ochsen. Der Fibrinogentiter ist bei jeder Art konstant, beim Kaninchen deutlich niedriger als bei den anderen. Der Thrombin-gehalt ist am größten beim Ochsen, dann folgen Kaninchen, Meerschweinchen, zuletzt der Mensch; die Schwankungen sind hier beträchtlich. Komplementgehalt ist am größten bei Meerschweinchen, in weitem Abstände folgen Mensch u. Kaninchen, Ochsenblut ist ganz frei davon. Durch Erhitzen auf 45° bleibt der Fibrinogen-gehalt 30 Min. lang unverändert, Thrombin ist dann wesentlich herabgesetzt, nach 1 Stde. vernichtet, Komplement nimmt ständig ab, ist aber nach 3 Stdn. nicht ganz verschwunden. Die 3 Stoffe sind nach diesen Ergebnissen nicht ident. oder in engerer Beziehung zueinander. (Arch. di scienze biol. 5. 169—75. 1923. Palermo, Univ.; Ber. ges. Physiol. 24. 363. 1924. Ref. SCHMITZ.) SPIEGEL.

Shiro Tsubura, *Beiträge zur Kenntnis der Blutglykolyse. Der Einfluß von verschiedenen hyperglykämieerzeugenden Mechanismen auf die Blutglykolyse*. Die bei n. Blute außerhalb der Gefäße alsbald auftretende Glykolyse findet sich auch bei mit Dextrose versetztem u. durch Darreichung von Dextrose an das Kaninchen hyperglykäm. gemachtem Blute, wobei aber mit wachsendem Dextrosegehalt der Zuckerverlust prozentual abnimmt. Es dürfen deshalb, wenn man die Intensität der Glykolyse bei verschiedenen Blutsorten vergleichen will, immer nur solche mit gleich hohem Zuckerspiegel benutzt werden. Unter Berücksichtigung dieses Umstandes läßt sich Hemmung der Glykolyse durch Injektion von *Adrenalin* nachweisen, während dieses bei n. Blute in vitro nicht hemmt. Auch nach Zuckerstich tritt (etwas geringere) Hemmung ein, ferner bei Erstickungs-, Fesselungs- u. in auffallendem Grade bei Salz- u. Aderlaßhyperglykämie, gering bei derjenigen durch *Phenylhydrazin*, nicht aber bei durch *Kaffein* oder *Diuretin (Agurin)* bewirkter. Möglicherweise stellt die „Hemmung“ eine Interferenzerscheinung zwischen Glykolyse u. nachtäglicher B. von Dextrose (aus Dextrosephosphorsäure) dar. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 41. 524—31. Tokio, Kaiserl. Univ.) SPIEGEL.

H. Roger, F. Rathery und Léon Binet, *Wirkung der Lunge auf den Blutzucker*. Vf. zeigen, daß bei Passage der Lunge das Blut ärmer an Eiweißzucker wird, daß also in der Lunge offenbar eine Spaltung desselben stattfindet. Wenn diese nicht immer in höherem Gehalte des Arterienblutes an freiem Zucker zu Tage tritt, so ist dies durch gleichzeitige glykolyt. Prozesse in der Lunge bedingt. Jene Spaltung wird auch durch längeres Durchleiten von O₂ durch das Venenblut herbeigeführt, aber in geringerem Grade als in der Lunge. (C. r. soc. de biologie 90. 1228—30.) SPIEGEL.

A. Rémond, H. Colombiès und L. Trégant, *Untersuchungen über Cholesterin*. (Vgl. S. 492.) Weitere Unterss. bestätigen die Verschiedenheit im Cholesteringehalt des Blutes aus Portal- u. Überlebervene, rechtem u. linkem Herzen. Durchgang

durch die Milz bedingt nur leichte Vermehrung, Durchgang durch die Niere viel deutlichere, wohl durch die Konzentrierung der Fl. erklärliche. Die obere Vena cava zeigt viel höheren Gehalt als die untere, wohl infolge des Zusammenhanges mit dem Hirnkreislauf. (C. r. soc. de biologie 90. 1385.) SPIEGEL.

A. C. Guillaume und Roger Godel, Über die Variationen der Sauerstoffbindungsgröße durch das Hämoglobin. Direkt aus der Fingerkuppe entnommenes Blut zeigt stets bei spekt. Unters. geringeren Wert als solches, das durch Schütteln mit Luft das Maximum von Hämoglobin in Oxyhämoglobin verwandelt hat. Der Koeffizient aus beiden Werten, *Koeffizient der Hämoglobinausnutzung*, kann bei derselben Person von Tag zu Tag konstant bleiben oder unter dem Einflusse von Kreislauf- oder Lungenstörungen in ziemlich weiten Grenzen schwanken; die bei direkter Unters. erhaltene Zahl sinkt dann um so mehr unter die Atmungskapazität des Blutes, je stärker ausgesprochen jene Störungen sind. (C. r. soc. de biologie 90. 1336—38.) SPIEGEL.

W. Storm van Leeuwen und H. Drzimal, Über die Bindungsfähigkeit des Blutes für Salicylsäure in Zusammenhang mit Überempfindlichkeit gegen Salicylsäure. (Vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas 42. 736; C. 1924. I. 2523.) In Verss. mit Ätherextraktion der Salicylsäure aus dem Blute fand Asthmatikerblut die Salicylsäure weniger intensiv als n. Blut. Unterschiede im CO_2 -Gehalt spielen dabei keine Rolle; die Ursache muß in den kolloidalen Bestandteilen des Blutes gesucht werden. Das Blut der gegen Salicylsäure überempfindlichen Asthmatiker bindet weniger Salicylsäure als das Normaler oder nicht überempfindlicher Asthmatiker. Höchstwahrscheinlich kommt im Körper des Überempfindlichen die Salicylsäure in anderer Form vor als bei n. Menschen. Es ist fast nicht denkbar, daß solches nicht bei dem Zustandekommen der Überempfindlichkeitsrkk. eine Rolle spielt. Ähnliche Ergebnisse auch mit *Salicylursäure*. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 102. 218 bis 225. Leiden, Univ.) WOLFF.

S. Rosenbaum, Das Verhalten von Aminosäuren im Blut. Untersuchungen über die Bedeutung der Leber im Eiweißstoffwechsel. Die Bedeutung der Leber für den Eiweißstoffwechsel wurde durch Best. des Aminosäuregehaltes des Blutes vor u. nach intravenöser Zufuhr von Aminosäuren geprüft. Das Verf. von VAN SLYKE konnte so ausgearbeitet werden, daß 2 ccm Blut für die Einzelbest. genügte. Es zeigte sich beim n. Menschen, daß die zugeführten Aminosäuren, wenn eine gewisse Grenze nicht überschritten wird, schon nach wenigen Min. nicht mehr durch Vermehrung des Amino-N nachgewiesen werden können, daß häufig sogar der Wert unter den vorher gefundenen sinkt. Bei schweren Leberschädigungen bleibt dagegen der Wert im Blute längere Zeit erhöht, ebenso bei Hunden mit experimentell aus dem Kreislauf ausgeschalteter Leber. Dieses Organ hat also jedenfalls regulierende Bedeutung für den intermediären Eiweißstoffwechsel. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 41. 420—38. Leipzig, Univ.) SPIEGEL.

Gaetano Viale, Das Verhalten der Bluthatalasen bei Änderungen der Temperatur der Umgebung. Verss. an Menschen zeigten, daß der Katalasegehalt des Blutes bei niedriger Außentemp. steigt. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 33. I. 314—15. Turin, Univ.) OHLE.

Jules Amar, Blutgerinnung. Beobachtungen über den Einfluß verschiedener Salze, von A., Ä. u. W. sowie des elektr. Stromes bestätigen die Ansicht, daß bei der Blutgerinnung dieselben physikal.-chem. Faktoren bestimmend sind wie bei der Gerinnung von Kolloiden durch Erniedrigung der Oberflächenspannung im Medium (vgl. S. 51.) Die Gerinnung gehorcht zunächst dem Bruch des bestehenden physikal.-chem. Gleichgewichtes; die dazu führende Erniedrigung der Oberflächenspannung kann der Wirkg. einer festen, durch W. benetzbaren Wand zugeschrieben werden, kraft deren in ruhendem Blute die Komponenten der Emulsion sich nach

der Ordnung ihrer DD. trennen u. die lösenden Salze in der Lsg. obenauf bleiben, während die Körperchen ausfallen u. verkleben. Die B. des Kuchens muß durch Zusatz von Salzen, Alkoholen, Giften beschleunigt werden, die Eiweiß zu koagulieren vermögen. Aber die Gerinnung folgt außerdem einer diastat. Erscheinung, indem der Sturz der Oberflächenspannung die koagulierende Diastase, das Fibrin-ferment der Leukocyten, austreten läßt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 1628—30.) SPIEGEL.

Achille Roncato, *Die Einwirkung des Harnstoffs auf kernhaltige rote Blutkörperchen*. Nachprüfung von Verss. von QUINTON bestätigt dessen Angabe nicht, wonach der Kern die Durchlässigkeit der Erythrocyten bei verschiedenen Tierarten in gleicher Weise beeinflusse. Beim Huhn wird die Hämolyse durch Ggw. von Harnstoff nicht beeinflusst, Erythrocyten von Scyllium halten sich dagegen 5 Tage in einer Lsg., die in 1 l nur $76,62 \times 10^{-3}$ Mol NaCl u. $1015,29 \times 10^{-3}$ Mol Harnstoff enthält, doch kann auch hier Harnstoff das NaCl nicht vollständig ersetzen. Das verschiedene Verh. dürfte von der verschiedenen Zus. des Lipoid-Eiweiß-komplexes im Zellprotoplasma bedingt sein, das beim Selachier mit seiner hohen Konz. an Harnstoff in der Körperfl. auf diese Substanz eingestellt ist. (Arch. di science biol. 5. 44—60. 1923. Padova, Univ.; Ber. ges. Physiol. 24. 466—67. 1924. Ref. SCHMITZ.) SPIEGEL.

Kanichi Tanaka, *Untersuchungen über die Aufnahme von Farbstoffen durch rote Blutkörperchen*. Während nach HÖBER u. MEMMESHEIMER (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 198. 564; C. 1923. I. 686) Waschen mit isoton. Rohrzuckerlsg. die Aufnahme von bas. Farbstoffen durch die Blutkörperchen gegenüber derjenigen aus NaCl-Lsg. schwächt, erhöht die gleiche Behandlung vielfach die Aufnahmefähigkeit für Säurefarbstoffe, besonders „lipoidlösliche“ (*Metanilgelb, Tropäolin 000I, Orange R, Brillantorange GN*). Wäscht man die Blutkörperchen mit isoton. Lsgg., so vermindert sich die Aufnahme der bas. Farbstoffe in der Reihenfolge Na-Citrat u. -Tartrat $>$ Na₂SO₄ (= Rohrzucker) $>$ CaCl₂ (BaCl₂) $>$ Na-Phosphat, NaCl, NaBr, diejenige von Säurefarbstoffen in der umgekehrten Reihenfolge. Die Erklärung dieser Erscheinungen ist wahrscheinlich hauptsächlich in der verschiedenartigen Adsorption der Farbstoffe an globulinartige Substanzen zu suchen. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 203. 447—58. Kiel, Univ.) SPIEGEL.

Robert F. Loeb und S. Steinberger, *Über die Diffundierbarkeit des Serumkalkes durch Collodiummembranen*. Ca aus menschlichem Serum diffundiert vollständig durch Collodiummembranen in 0,8%ig. NaCl-Lsg. bei $p_H = 7,4$, etwa 55—75% in dest. W. bei gleichem p_H , vollständig bei Dialyse gegen HCl bei $p_H = 2,5$. (Journ. Gen. Physiol. 6. 453—56. New-York, Columbia-Univ.) WOLFF.

P. Lecomte du Nouy, *Oberflächenspannung des Serums. VIII. Weiterer Beweis für die Existenz einer oberflächlichen polarisierten Molekülschicht bei bestimmten Verdünnungen*. (VII. vgl. Journ. Exp. Med. 39. 37; C. 1924. I. 2165.) Es wurde früher bei einer Konz. von 1:10000 in den benutzten Blutgefäßen eine monomolekular orientierte polarisierte Schicht angenommen. Jetzt wurde, um dies zu beweisen, der Verdunstungsgrad von Serumlsgg. bei verschiedenen Konz. gemessen. Bei Fortschreiten der Verdd. von 10^{-1} zu 10^{-3} trat die geringste Verdunstung bei 1:10000 ein. (Journ. Exp. Med. 39. 717—24. ROCKEFELLER-Inst.) WOLFF.

Edwin F. Hirsch, *Wasserstoffionenstudien. VII. Wasserstoffionenkonzentrationsstufe der Präzipitinreaktion (Schafserum)*. (VI. vgl. Journ. of infect. dis. 30. 666; C. 1923. III. 165.) Mischung von Schafserum u. homologem Immunsrum präzipitiert zwischen $p_H = 6$ u. 9,4, Optimum nahe dem sauren Ende dieser Reihe, nahe dem isoelekt. Punkte einer im Schafserum enthaltenen Proteinfraktion. (Journ. of infect. dis. 32. 439—43. 1923. Chicago, St. Lukes Hosp.; Ber. ges. Physiol. 24. 495. 1924. Ref. PUTTER.) SPIEGEL.

Edwin F. Hirsch, Wasserstoffionenstudien. IX. Die Herstellung von spezifischen Präzipitin als Trockenpulver. (Vgl. vorst. Ref.). Die aus Immunsorum durch verd. HNO₃ gefällte Eiweißfraktion gibt mit homologem Antiserum spezif. Präzipitat, enthält aber selbst keine präzipitierenden Immunstoffe. Diese werden aus dem Filtrat durch Halbsättigung mit (NH₄)₂SO₄ gefällt, der Nd. erst mit 1/2 gesätt., dann mit gesätt. NaCl-Lsg. gewaschen, auf dem Filter mit doppelt so viel dest. W., als das ursprüngliche Plasma betrug, aufgenommen; durch Ansäuern mit verd. HCl entsteht nun ein Nd., bei längerem Stehen der Fl. ein zweiter. Beide werden abzentrifugiert, im Vakuumexsiccator bis zu kittartiger Konsistenz, dann, auf Uhrgläsern ausgebreitet, langsam weiter getrocknet. Das resultierende Prod. ist im Gegensatze zu solchem aus n-Serum leicht u. schnell in W. l., allerdings nur in dem Falle, daß das Immunplasma vor der Verarbeitung einen Reifungsprozeß während mindestens 1 Monats durchgemacht hat. Die leicht saure Lsg. flockt mit dem homologen Präzipitinogen erst bei Neutralisierung, in dem isoelekt. Punkte des gel. Proteins. (Journ. of infect. dis. 33. 470—76. 1923. Chicago, St. Lukes Hosp.; Ber. ges. Physiol. 24. 495—96. 1924. Ref. PUTTER.) SP.

E. Friedberger und Ak. Shiga, Über den Einfluß der Radiumstrahlen auf die Komponenten der Wassermannschen Reaktion. Positive Sera werden bei längerer Ra-Bestrahlung etwas abgeschwächt; diese Abschwächung setzt sich auch nach Entfernung des Ra fort. Luesleberextrakt wird durch längere Bestrahlung unwirksam, kürzere, an sich unwirksame läßt eine starke Nachwrkg. erkennen; Zusatz von Cholesterin schützt gegen die Strahlenwrkg. nicht. Bedeutend widerstandsfähiger ist Meerschweinchenherzextrakt, der auch durch Cholesterin geschützt wird. Cholesterinextrakt wird durch die Bestrahlung nicht nachweisbar beeinflusst. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie 39. 445—51. Greifswald, Univ.) SPIEGEL.

Harry Plotz und M. Schoen, Einige Beobachtungen über die Veränderungen der Reaktion der Sera. Bei Aufbewahrung in offenen Gefäßen wird die Rk. von Seren, auch bei Verd. mit physiol. Lsg., mehr alkal., um so schneller, je höher die Temp. ist u. je größer die Oberfläche, je geringer die Höhe der Fl. ist, also je günstiger die Umstände der Abgabe von CO₂ sind. In zugeschm. Röhren tritt die Alkalisierung nicht ein, im Gegenteil eine geringe Säuerung, um so deutlicher, je mehr alkal. die Anfangsrk. war. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 1926—28.) SP.

B. Gutowski, Neue Methode, um aktive Körper besonderer Organe zu erhalten (Biodialyse). Das Tier wird schnell entblutet, das ganze Gefäßsystem bis zur völligen Befreiung von Blut u. Restfl. gewaschen, dann sofort das gewünschte Organ, das seine Temp. behalten hat, entnommen, in eine bestimmte Menge Ringer-Lockesche Lsg. von 38° gebracht u. bei 37° gehalten, eventuell unter Einleitung von O₂. Nach 1—2 Stdn. werden die in die Fl. übergegangenen Stoffe durch intravenöse Injektion oder durch Einw. auf isolierte Organe geprüft. (C. r. soc. de biologie 90. 1473—74. Warschau, Univ.) SPIEGEL.

B. Gutowski, Über die Beziehung des wirksamen Körpers der Sternganglien zum Adrenalin. Während die früheren Untersucher mit Extrakten aus Plexus u. Ganglien des Sympathicus, in denen chromaffine Substanz histolog. nachgewiesen ist, stets blutdruckerniedrigende Wrkg. beobachteten, konnte Vf. durch Injektion von nach besonderem Verf. (vgl. vorst. Ref.) hergestellten „Biodialysaten“ solcher Ganglien von Hund u. Kalb durchaus adrenalinartige Wrkkg. hervorrufen. Die Wrkg. ist nicht an Eiweiß gebunden, da sie durch Kochen nicht beeinträchtigt wird. Es muß sich um Adrenalin oder einen chem. analogen Körper handeln. (C. r. soc. de biologie 90. 1469—70. Warschau, Univ.) SPIEGEL.

B. Gutowski, Wirksame Körper des Gehirns. (Vgl. vorst. Ref.) Mit „Biodialysat“ aus Hundehirn wurden beim Hunde nach intravenöser Injektion beträchtliche Änderungen des Blutdrucks beobachtet, nach 10—12 Sek. leichtes Sinken

(meist mit Verlangsamung des Pulses), dann allmähliches Steigen, das im Mittel nach ca. 2 Min. weit über den Anfangswert hinausführt, nach einem Maximum wieder allmähliches Absinken, nach 5–6 Min. n. Die Erhöhung ist peripheren Ursprungs, tritt nach Vergiftung mit Pepton im Gegensatz zu Adrenalinwrkg. nur sehr schwach auf. Auf isolierten Darm u. Uterus von Kaninchen bzw. Ratte wirkt das Biodialysat stark tonussteigernd, auf die Harnsekretion sehr wechselnd. Die Wrkgg. sind weder Mineralbestandteilen noch Eiweiß zuzuschreiben, sie gleichen denjenigen von Präparaten aus dem Hinterlappen der Hypophyse, der auch an das Biodialysat seine charakterist. Wrkg. überträgt, treten aber auch auf, wenn das Gehirn vorher von der Hypophyse u. den Nachbaranteilen befreit u. wenn die Ventrikel sorgfältig gewaschen waren. Die wirksame Substanz der Hypophyse muß sich also auch im Nervengewebe finden, wodurch sich Beobachtungen von DIXON (Journ. of Physiol. 57. 129; C. 1923. III. 637) erklären. (C. r. soc. de biologie 90. 1471–73.) SP.

W. Bachmann, *Trockenkomplement und Trockenlysin*. Ein nach der STRAUBSchen Trocknungsmethode aus frischem Meerschweinchenserum hergestelltes Trockenkomplement (Herst. Fa. GANS, Oberusel) behielt bis zum 7. Tage seine volle Wirksamkeit, während es am 8. u. 9. Tage nur mehr die Hälfte seines ursprünglichen Lösungsvermögens aufwies. Ein nach demselben Verf. hergestelltes Trockenlysin (Collilysin) hatte sowohl im Bouillonvers. wie im Plattenverf. stärkste, dem ursprünglichen, nicht getrockneten Collilysin entsprechende Wrkg. (Klin. Wchschr. 3. 1128–29. Düsseldorf, Med. Akad.)

FRANK.

Isidor Greenwald, *Kommen Guanidine im Harn von Hunden ohne Nebenschilddrüsen vor?* Bei Isolierung von Guanidin aus dem Harn besteht oft der Einwand, daß es erst bei der Darst. aus Kreatin oder ähnl. Stoffen entstanden sei. Nach Zerstörung des Harnstoffs, Entfernung von Kreatin, Acetamid u. anderem durch mehrfache Fällung mit Bleiacetat wurden die Guanidine in alkal. Lsg. durch Pikrinsäure gefällt. Ausbeute von zugesetztem Guanidin, Methyl- oder Dimethylguanidin 50 bis etwa 80%. Durch Best. des Basen N gelingt die Identifizierung. — Im Harn fanden sich nach Exstirpation der Nebenschilddrüsen keine Guanidine! (Journ. Biol. Chem. 59. 329–37. New York.)

MÜLLER.

B. Goffion, *Die Gesamtbestimmung der organischen Säuren des Harns. Ihre Beziehung zur Stickstoffnahrung und zur Ketonurie*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 88 1033; C. 1923. III. 168.) Die organ. Säuren des Blutes stammen entweder direkt aus der Nahrung, aus den Gärungen im Darm oder aus dem Stoffwechsel. Auf ihre Ausscheidung im Harn hat ferner die Vollständigkeit der Verbrennungen, n. oder abnorme Beschaffenheit der Säuren u. ihre größere oder geringere Ausscheidbarkeit Einfluß. Eiweißzufuhr läßt den Quotienten organ. Säure : Harnstoff (vgl. l. c.) unverändert, Abweichungen desselben nach unten zeigen entweder Verringerung der Ausscheidung oder B. von organ. Säuren an oder verbesserte Verbrennung, Erhöhungen eine andere Ursache als B. von Säure aus Eiweiß. Die Verhältnisse bei chirurg. Acidose, durch den Quotienten definiert, sind etwas verwickelter, als früher angegeben. Man findet häufig derartige Acidosen ohne Ketonämie, u. die gesteigerte Ausscheidung von Säure überdauert manchmal diejenige von Ketonen. Sie steht vielleicht mit Steigerungen der Temp. in Verb. (Arch. des maladies de l'appar. dig. et de la nutrit. 13. 869–81. 1923; Ber. ges. Physiol. 24. 375–76. 1924. Ref. SCHMITZ.)

SPIEGEL.

Chujiro Nakagawa, *Der Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf die Harnbildung der künstlich durchströmten Niere*. (Vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 201. 402; C. 1924. I. 789.) Vf. ließ Hundenieren mit Lsgg. von verschiedener [H] durchströmen u. registrierte die Durchströmungsmenge u. die gebildete Harnmenge. Innerhalb der physiolog. Grenzen zeigen die Gefäße prompte Erweiterungsgrk. auf Säuerung, während die Harnabsonderung unbeeinflusst bleibt. Wird bei der Durch-

strömung zwischen 2 stark gepufferten Lsgg. von etwa p_H 7,5 u. 6,5 gewechselt, so folgt auf die kräftige Erweiterung durch die Säure sofort langsame Verengung, umgekehrt bei alkal. Lsg. auf die Verengung eine langsame Erweiterung. Sehr stark saure Lsgg., unter $p_H = 6$, bringen manchmal eine geringe Kontraktion der Gefäße hervor. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 203. 612—19. Berlin, Kaiser-Wilhelm-Institut.)

FRANK.

Oscar Lutz, *Einfluß der Nahrung auf die Harnacidität*. In Bestätigung einer Angabe von MÜNNICH (Diss. Würzburg 1919) wurde festgestellt, daß nach ausschließlicher Fleischnahrung auch der Menschenharn, wie von MAGNUS-ALSLEBEN vorher für Hundeharn angegeben, alkal. reagiert, u. zwar ungefähr ebenso wie nach ausschließlicher Ernährung mit Kartoffeln u. Gemüsen, Gesamtacidität ca. 200, $p_H =$ ca. 7, dagegen bei reiner Hafer- oder Brotkost sauer, 400 bzw. ca. 5. Bei Milch- u. Eiernahrung lagen die Werte etwa in der Mitte. An den Fleischtagen genügte schon Zulage geringer Mengen anderer, den Harn sauer machender Nährstoffe, um die Rk. nach der sauren Seite zu verschieben. In dem CO_2 -Bindungsvermögen des Blutes konnte bei den Harn alkal. machender Ernährung keine Verschiebung nachgewiesen werden. Vermehrte Zufuhr von Fl. bei sonst gleicher Kost änderte die Harnrk. nicht. — Da früher von verschiedenen Seiten nach Fleischkost vermehrte Ausscheidung von Harnkolloiden beobachtet wurde, lag die Annahme nahe, daß diese die alkal. Rk. bedingen. Ein direkter Beweis dafür ließ sich aber in den bisherigen Verss. mit Hydrosolen, die ihrer Goldzahl nach den Harnkolloiden nahe stehen, bzgl. Säurebindungsvermögens nicht erbringen. Auch war die Vermehrung in den Verss. des Vfs. nur gering. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 41. 516—23. Würzburg, Univ.)

SPIEGEL.

P. György, *Über die Beeinflussung der Säureausscheidung im Urin durch Neutralsalze*. Bei Säuglingen mit ausschließlicher Milchverdünnungsernährung wurde eine besondere NaCl- oder KCl-Belastung vorgenommen. Die Zufuhr der in Milch gel. Salze geschah per os. KCl in geringen Mengen beeinflusste die Säureausscheidung nur wenig, meist in acidot. Richtung. Größere Mengen, täglich 5 g, bewirkten ständig Zunahme der ausgeschiedenen Säuremengen. Mit NaCl wurde das gleiche Resultat erreicht. Die erhöhte Acidität ließ sich besonders an den p_H -Werten nachweisen. Stieg in den Fällen mit Kochsalzfieber die Temp. unter dem Einfluß des peroral zugeführten NaCl an, so blieb nicht nur eine Säureausscheidung im Urin aus, sondern die Werte sanken noch unter die Mittelwerte der Vorperiode. Das Kochsalzfieber verursachte also eine alkalot. Verschiebung in den Werten, die die Säureausscheidung im Urin bestimmen. (Klin. Wchschr. 3. 1225—26. Heidelberg, Univ.)

FRANK.

C. W. Burhans und D. N. Smith, *Die organischen Bestandteile der Frauenmilch mit besonderer Berücksichtigung von Rassenunterschieden*. Ca u. P waren bei Negerinnen deutlich niedriger als bei Weißen, Cl höher. Jahreszeitliche Schwankungen ließen sich mit Sicherheit nicht feststellen. (Amer. Journ. of dis. of childr. 26. 303—8. 1923. Cleveland, Western Res. Univ.; Lakeside Hosp.; Ber. ges. Physiol. 24. 340. 1924. Ref. GYÖRGY.)

SPIEGEL.

Eugen Földes und Ladislau Dstre, *Zur Physiologie und pathologischen Physiologie der Ausscheidungen des Magens*. I. *Zur Physiologie der Salzsäure- und Flüssigkeitsausscheidung des Magens*. Es wird gezeigt, daß die Gesamtacidität des Mageninhaltes nach Nahrungsaufnahme in der Gleichgewichtslage bei intakter Magenschleimhaut um so größer ist, je größer die Konz. der sauren Valenzen im Blute, bestimmt nach der kürzlich (vgl. FÖLDES, S. 199) angegebenen Methode, ist, u. daß bei der HCl-Ausscheidung des Magens nach Nahrungsaufnahme, der molekularen Konz. des Mageninhaltes u. der Flüssigkeitsausscheidung des Magens nach Nahrungsaufnahme, wahrscheinlich auch bei Ausscheidung des Magensaftes unter

anderen Umständen physikal.-chem. Kräfte wirken. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 41. 342—54. Budapest, Pázmány Péter Univ.) SPIEGEL.

J. F. Mc Clendon, *Die Bestimmung der Wasserstoffionen im Mageninhalt.* Mit *Chinaldinrot* (Eastman-Kodak Co, Nr. 1361) u. BÜRKERS Colorimeter fand Vf. p_H im Magensaft Erwachsener zwischen 4 u. 7. Sie ist auch durch saure Phosphate bedingt. (Journ. Biol. Chem. 59. 437—42. Minneapolis.) MÜLLER.

P. Gerhard Albrecht, *Chemische Studie über die verschiedenen marinen Mollusken an der pazifischen Küste. Das reproduktive System.* (Vgl. Journ. Biol. Chem. 45. 395; C. 1921. I. 1004.) Bei den untersuchten Invertebraten fand sich in den Fortpflanzungsorganen ein hoher Lipoidgehalt. *Glykogen* fehlte. Die Hydrolyse des in A. 1. u. nicht l. Rückstands lieferte große Mengen reduzierenden Zuckers. *Harnstoff* fand sich nur bei *Cryptochiton* u. *Ischnochiton*; bei anderen Formen fehlte *Harnstoff* wahrscheinlich wegen der gleichzeitigen Ggw. von *Urease*. Von Fermenten fanden sich bei allen Formen *Amylase*, *Glykogenase* u. *Maltase*, *Emulsion* bei der *Pismo-Muschel* u. bei *Cryptochiton*, *Lipase* u. *Urease* bei *Ancylus* u. anderen Mollusken. (Journ. Biol. Chem. 56. 483—87, 1923. Hopkins Marine-Station.) LEW.

Luciano Pigorini, *Neuere chemische Untersuchungen am Ei von Bombyx mori-Eiweißkörper, Reaktion.* Es werden die Veränderungen der Eiweißkörper u. der Rk. während der Bebrütung der Eier verfolgt. Von den Eiweißkörpern werden die folgenden Fraktionen bestimmt: In dest. W. l., in 5- u. 10%ig. NaCl-Lsg. l., in verd. Alkali l., in W. l. u. durch Hitze nicht koagulierbar, nach Kochen mit Säuren aber Reduktionskraft zeigend. Die Rk. (des alkoh. Extraktes) entspricht anfangs 4,536 g Oxalsäure für 100 g Eier, steigt dann bis zum 3. Tage der Bebrütung auf 5,166, bleibt bis zum 6. Tage konstant, vermindert sich dann wieder u. hat am Ende der Brutzeit nur noch die Hälfte des anfänglichen Wertes. In dieser letzten Periode findet zugleich eine fortschreitende Vermehrung der in Alkali l. Eiweißstoffe (Nucleoproteine?) statt. (Arch. Farmacologia sperim. 37. 221—24. 225 bis 230. Padova, R. Staz. Biol. Speriment.) SPIEGEL.

A. Aggazzotti, *Veränderungen des Gesamt-, Amino- und Ammoniakstickstoffs im Hühnerrei während der Bebrütung.* Während der Bebrütung findet Wanderung von W. von Weißei zum Gelbei statt, daher Vermehrung von N u. NH_3 -N im Weißei, bezogen auf frische Substanz, nicht aber auf Trockensubstanz; NH_3 steigt in der ersten Hälfte der Brutzeit bis zum doppelten, sinkt dann wieder auf den Anfangswert. In Gelbei bleiben N u. NH_3 -N, auf Trockensubstanz bezogen, unverändert, während NH_3 etwas abnimmt. Beim sterilen Ei treten keine Veränderungen ein. (Arch. ital. de biol. 72. 127—32. 1923. Turin, Univ.; Ber. ges. Physiol. 24. 326—27. 1924. Ref. KAPFFHAMMER.) SPIEGEL.

Philipp Ellinger, *Zur Pharmakologie der Zellatmung. IV. Mitteilung. Über den Einfluß der Temperatur auf die Spontanoxydation der Blausäure an „Brennorten“ und auf die Sauerstoffverbrauchskurve von Gewebe bei Cyankalivergiftung.* (III. vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 123. 264; C. 1923. I. 458.) Zur Klärung scheinbarer Widersprüche zwischen der früheren Mitteilung des Vfs. (l. c.) u. Angaben von MEYERHOF (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 200. 1; C. 1923. III. 1421) wurde 1. die Temp.-Abhängigkeit der Spontanoxydation von HCN am Brennorte, 2. der Einfluß der Temp. auf die Atmung un behandelter Froschmuskulatur u. 3. der Einfluß der Temp. auf die O-Atmung bei steigender HCN-Konz. untersucht. Bei 1. zeigte sich, daß bei gleicher Temp. der O-Verbrauch fast linear mit der HCN-Konz. ansteigt. Bei steigender Temp. nimmt die Oxydationsgeschwindigkeit zu. Die Zunahme beträgt in dem untersuchten Intervall zwischen 20—40° ca. 90 bis 100%. 2. Die Oxydation der Muskelzellen zeigt zwischen 20 u. 30° einen Anstieg, um zwischen 30 u. 40° abzufallen, sehr rasch von 35° an. Bei 40° beträgt die O-Atmung nur noch $\frac{2}{3}$ derjenigen von 20°. Bei 3. zeigten sich bei allen Temp.

zweiphasige Kurven. Der absteigende Ast nimmt an Steilheit von 20–30° zu, um dann wieder bis 40° abzufallen. Der Fußpunkt der Kurve liegt für die Temp. von 20–35° bei 4,5 Millimol HCN, für 40° bei 2,25 Millimol. Bei 20–25° sinkt der O-Verbrauch ganz bis zum Nullpunkt ab, bei 30° beträgt das Minimum etwa 5, bei 35° 10, bei 40° 30% der O-Zehrung unbehandelter Muskulatur. Der ansteigende Ast nimmt mit wachsender Temp. an Steilheit zu. Der prozentuale Anstieg ist aber zwischen 20 u. 30° wesentlich größer als zwischen 35 u. 40°. Die Form der Kurve u. deren Temp.-Abhängigkeit bestätigt also die Anschauung, daß neben der Hemmung der Zellatmung eine entgegengesetzt wirkende Spontan-oxydation der HCN am Gewebe stattfindet. (Ztschr. f. physiol. Ch. 136. 19–29. Heidelberg, Univ.)

GUGGENHEIM.

Henry Leffmann, *Wasserstoffionenkonzentration in Beziehung zum tierischen und pflanzlichen Wachstum*. Überblick über die Entw. des Säurebegriffs, der Ionentheorie, der Methoden zur Best. der $[H^+]$ u. die Art, wie sie ausgedrückt wird, nebst allgemeineren Hinweisen auf die Rolle der $[H^+]$ für Leben u. Entw. pflanzlicher u. tier. Organismen. (Journ. Franklin Inst. 197. 741–56. Philadelphia, Coll. of Pharm. and Science.)

SPIEGEL.

Arthur H. Smith und Elizabeth Carey, *Wachstum bei Kostformen, reich an Kohlehydraten und reich an Fett*. Ratten wurden kohlehydrat- und fettreiche Nahrungsgemische sonst völlig vergleichlicher Zus. sowie eine z. T. Kohlehydrate, z. T. Fett enthaltende Vergleichskost gegeben. Bei gleicher Gewichtszunahme war der Calorienverbrauch bei allen drei Nahrungsgemischen etwa gleich groß. Während aber die Kohlehydrattiere in der ganzen Versuchszeit (151 Tage) n. gediehen, blieben die fettreich ernährten Tiere nach etwa 50 Tagen hinter ihnen zurück. Wahrscheinlich war die Nahrungsaufnahme und der Appetit für das fettreiche Gemisch geringer. (Journ. Biol. Chem. 58. 425–33. 1923. New-Haven, Yale Univ.)

ARON.

Guttorm Toverud, *Der Einfluß der Ernährung auf Zähne und Knochen*. Die Zähne von Meerschweinchen, die eine skorbuterzeugende Kost bekamen, zeigten histol. schwere Veränderungen. Die Pulpa war degeneriert u. das n. Orthodentin durch Osteodentin ersetzt. Die chem. Analyse ergab eine deutliche Abnahme des Gehalts an Gesamtsäure und CaO. Der Gehalt an Mg war wesentlich erhöht. CaO-arm ernährte weiße Ratten zeigten eine wesentliche Abnahme des Ca-Gehalts im Blut bis auf die Hälfte. Im Stoffwechselversuch war die Ca-Retention geringer, die Mg-Retention größer als bei Vergleichstieren, die eine n. Kost erhielten. Die Knochen der Ca-arm ernährten Ratten zeigten durchweg eine starke Abnahme des Gehalts an Gesamtsäure, Ca u. P, vielleicht aber eine geringe Zunahme im Mg-Gehalt. Von den Zähnen zeigten die Molaren, welche schon gebildet sind und nicht dauernd wachsen, eine Abnahme des Gesamtsäuregehaltes mit einer geringen Abnahme des Ca- u. P-Gehaltes und einer geringen Zunahme des Mg-Gehaltes. Die dauernd wachsenden Vorderzähne zeigten eine Abnahme aller Aschebestandteile. (Journ. Biol. Chem. 58. 583–600. 1923. St. Louis, Washington Univ.)

ARON.

Emile F. Terroine, P. Fleuret und Th. Stricker, *Vergleich der Eignung von unterwertigen Eiweißstoffen und organischen Ammoniumsalsen zur teilweisen Deckung des Minimalstickstoffbedarfs*. Von jungen Schweinen konnten nach N-freier Ernährungsperiode bei großen individuellen Schwankungen vom N der Gelatine 32–86%, von dem des NH_4 -Citrats 23–64% retiniert werden. Derartige Verss. müssen mittels N-Bilanz ausgeführt werden, da die Tiere bei so reichlicher Ernährung mit N-freier, aber salz- u. vitaminhaltiger Nahrung, daß sie ihren Energiebedarf decken, ihr Körpergewicht erhalten oder sogar vermehren können.

(Arch. internat. de physiol. 22. 43—86. 1923. Straßburg, Fac. des sciences; Ber. ges. Physiol. 24. 340. 1924. Ref. KAPFFHAMMER.) SPIEGEL.

E. Ungerer, *Harnstoff und Glykokoll als Eiweißersatz in Versuchen an Milchziegen. Ein Beitrag zur Frage über den Nährwert der Amidstoffe.* (Vgl. HONCAMP u. SCHNELLER, Biochem. Ztschr. 138. 461; C. 1923. III. 952.) Nach Verss. an Ziegen sind Harnstoff u. Glykokoll nicht fähig, das Futtereweiß in seiner vollen Leistungsfähigkeit bzgl. Milchbildung zu ersetzen. Sie können nicht als eigentliche Nährstoffe angesprochen werden, vermögen aber als Eiweißsparer zu wirken. (Biochem. Ztschr. 147. 275—355. Breslau, Univ.) WOLFF.

Rudolf Schönheimer, *Über die Resorptionsbeschleunigung des Cholesterins bei Anwesenheit von Desoxycholsäure.* Bei Kaninchen u. Meerschweinchen, die an sich keine Verdauungslipämie aufweisen, kann sie durch Zugabe von Na-Desoxycholat zu Fetten erzeugt werden. Bei Zusatz von Desoxycholsäure zu einer Cholesterinfettmischung steigt bei Kaninchen der Cholesteringehalt des Serums erheblich stärker an als ohne diesen Zusatz. Desoxycholsäure allein hebt den Cholesteringehalt des Serums nicht. (Biochem. Ztschr. 147. 258—63. Berlin, Krankenh. Moabit.) WOLFF.

Sabato Visco, *Beobachtungen über die ausschließliche und längere Ernährung der Ratten mit den Samen von Lathyrus Sativus.* (Vgl. S. 71.) Erwachsene Ratten hielten bei 4-monatlicher ausschließlicher Ernährung mit den Samen der genannten Pflanze ihr Gewicht u. zeigten keinerlei Krankheitserscheinungen, in der Entwicklungsperiode befindliche nahmen langsamer u. weniger zu als solche, die mit Brot u. Milch ernährt wurden. (Arch. Farmacologia sperim. 37. 269—72. 273—77. Rom, Univ.) SPIEGEL.

H. Steenbock, J. H. Jones und E. B. Hart, *Fettlösliche Vitamine. XVI. Widerstandsfähigkeit des antirachitischen Vitamins gegen Verseifung.* (XV. Vgl. BETHKE, STEENBOCK u. NELSON, Journ. Biol. Chem. 58. 71; C. 1924. I. 2525.) Lebertran wurde durch Kochen mit alkoh. KOH verseift, die Seifenlsg. nach Verd. mit W. mit Ä. mehrfach extrahiert, die Extrakte nach dem Verdampfen des Ä. wieder verseift und noch einmal in gleicher Weise behandelt. Der so erhaltene unverseifbare Rückstand wirkte bei Ratten auf das Wachstum und bei Hunden auf die Verkalkung der Knochen, sowie auf den Ca- u. P-Gehalt des Blutes, ebenso wie der unbehandelte Tran. (Journ. Biol. Chem. 58. 383—93. 1923. Madison, Wisconsin Univ.) ARON.

Thomas B. Osborne, Lafayette B. Mendel und Helen C. Cannon, *Die Wirkung der Ernährung auf den Gehalt der Leber an Vitamin B.* (Vgl. Journ. of the Americ. med. assoc. 80. 302; C. 1923. III. 1104.) Getrocknete Lebern von Ratten, die eine an Vitamin B reiche Nahrung bekamen, enthielten reichlich Vitamin B. 50—100 mg solcher Lebern genügten, um bei Ratten, die eine Vitamin B freie Nahrung bekamen, n. Wachstum zu erzielen. Wurden dagegen Lebern vitaminarm ernährter Ratten verfüttert, so waren selbst 200 mg getrockneter Lebern unzureichend. Wenn also Vitamin B in der Nahrung fehlt, so wird auch wenig oder kein Vitamin B in der Leber aufgespeichert, während bei n. Fütterung das Lebergewebe reichlich Vitamin B speichert. (Journ. Biol. Chem. 58. 363—67. 1923. New Haven, Yale Univ.) ARON.

S. Tate, *Eine Untersuchung über den Gehalt an Vitamin B.* Vf. findet die Förderung des Wachstums von Hefe als Maßstab für Gehalt an Vitamin B verwendbar. (Journ. of oriental med. 1. 175—77. 1923; Ber. ges. Physiol. 24. 449. 1924. Ref. WIELAND.) SPIEGEL.

J. J. Nitzescu, *Die Wirkung der feuchten Hitze (Autoklaven) und der trockenen Hitze (Trockenschrank) auf den Faktor B.* Erhitzen von Getreidekörnern im Dampf eines Autoklaven zerstört bei Temp. über 110° schon innerhalb 1 Stde. den Faktor B. Selbst 1/2 Stde. langes Erhitzen in trockener Luft bei 120° hat keinen

nachweisbar schädlichen Einfluß auf den Faktor B. Für die Sterilisation von Lebensmittelkonserven ist die Feststellung, daß die Wirkung der erhöhten Temp. bei Anwesenheit und bei Abwesenheit von Wasserdampf so verschieden ist, prakt. von großer Bedeutung. (C. r. soc. de biologie 89. 1244—45. 1923. Cluj, Univ.) ARON.

J. J. Nitescu und J. Cadariu, *Das Blut der Tauben bei der Avitaminose*. (Vgl. vorst. Ref.) Bei den mehr oder minder vitaminarm ernährten Tauben wurde regelmäßig eine Abnahme der Zahl der roten Blutkörperchen und des Hämoglobins als Folgeerscheinung des Mangels an Faktor B beobachtet. Auch die Resistenz der roten Blutkörperchen scheint abzunehmen. Besonders bemerkenswert ist eine ausgesprochene Zunahme des Cholesteringehaltes im Blute bei der Avitaminose. (C. r. soc. de biologie 89. 1245—47. 1923. Cluj, Univ.) ARON.

Emil Abderhalden, *Einige Gedanken über sogenannte Avitaminosen und Aninkretinosen*. Die Folgeerscheinungen des Mangels an Vitaminen oder Inkretstoffen bestimmter Art können auftreten, wenn diese fehlen, aber auch wenn sie angeboten werden, jedoch in den Zellen keinen Angriffspunkt finden. Das Versagen der Vitamintherapie in manchen Fällen kann dadurch erklärt werden, daß diese Prodd. in den Zellen keine Resonanz für ihre Wrkg. finden. Man wird die wirklichen Avitaminosen und Aninkretinosen von jenen Fällen zu trennen lernen müssen, bei denen primär weder Vitamine noch Inkretstoffe mangeln und die dennoch in letzter Linie gemeinsame Züge mit den genannten Zuständen aufweisen, weil in den Zellen die Bedingungen zur Entfaltung der spez. Wrkg. fehlen. (Klin. Wehschr. 3. 287—89. Halle a. S.) ARON.

D. D. Blacklock, *Mangel an körperlicher Übung als ein bedeutsamer Faktor in der Epidemiologie der Beri-Beri*. Beobachtungen in einem Gefängnis u. Versuche an Hühnern zeigen, daß Mangel an körperlicher Übung bei gleicher Art der Ernährung den Ausbruch der Krankheit beschleunigen u. bei den Tieren auch den Tod rascher herbeiführen kann. (Brit. Medical Journal 1924. 1046—47. Freetown, Sierra Leone.) ARON.

F. Caridroit, *Veränderung der Stickstoffausscheidung (Gesamtharnstickstoff) im Verlauf von experimentellem Skorbut*. Bei Meerschweinchen, die skorbuterzeugende Kost erhielten, sank nach einigen Tagen die N-Ausscheidung, stieg dann aber, sobald die ersten Krankheitssymptome auftraten, teilweise sogar über den Anfangswert. Damit geht dann Abmagerung einher, wie in der Endperiode des Hungerns. Dies läßt daran denken, daß die Tiere das Nahrungseiweiß nicht ausnutzen, sondern ihr Körpereiweiß angreifen, woraus direkte oder indirekte Toxinwrkgg. hervorgehen würden. (C. r. soc. de biologie 90. 1379—80. Paris, Ecole norm. sup.; Coll. de France.) SPIEGEL.

Robert M. Hill mit Howard B. Lewis, *Der Schwefelstoffwechsel*. VII. Die Oxydation einiger dem Cystin verwandter Schwefelverbindungen im tierischen Organismus. (VI. vgl. LEWIS, UPDEGRAFF u. MC GINTY, S. 205.) Thiomilchsäure (als Na-Salz) wurde bei Kaninchen nach subcutaner u. peroraler Zufuhr leicht oxydiert, wobei 50% des Harn-S als Sulfat-S auftraten. Es war in den verfütterten Mengen (0,658 g pro 2,5 kg) völlig ungiftig. Fast ebenso leicht wurde der S von Thioglykolsäure oxydiert, die aber tox. wirkt. Dagegen war bei Thioglykolsäure, $S(CH_2-CO_2H)_2$, keine Oxydation u. keine Giftwrkg. festzustellen. Es scheinen nur diejenigen organ. S-Verbb., die die SH-Gruppe enthalten oder vom Organismus leicht in diese Gruppe enthaltende Verbb. verwandelt werden, im tier. Organismus leicht oxydierbar zu sein. (Journ. Biol. Chem. 59. 557—67. Urbana, Univ. of Illinois.) SPIEGEL.

Robert M. Hill mit Howard B. Lewis, *Der Schwefelstoffwechsel*. VIII. Das Verhalten von Thiophenol und Thiokresol im tierischen Organismus. (VII. vgl. vorst. Ref.) Nach Eingabe von Thiophenol u. p-Thiokresol fand sich kein Zeichen

einer Oxydation zu Sulfat-S, obwohl eine gewisse Absorption dieser Verbb. durch Vermehrung des organ. S im Harn angezeigt wurde. Beide Verbb. sind giftig. Nach Thiokresol trat im Harn eine rote Substanz auf, die keinen S enthält u. wahrscheinlich kein Hämoglobinderiv. (Fehlen eines Absorptionsspektrums) ist. Sie konnte dem Harn durch Ä. oder Chlf. entzogen werden. (Journ. Biol. Chem. 59. 569—75. Urbana, Univ. of Illinois.) SPIEGEL.

John H. Northrop, *Die Dynamik der Trypsinverdauung. II. Bedingungen, unter denen die Reaktion monomolekular ist.* (I. vgl. Journ. Gen. Physiol. 6. 239; C. 1924. I. 1824.) Die Dynamik von Enzymrkk. ist mehr oder weniger von der einfachen Massenwirkungsformel der monomolekularen Rk. verschieden, wahrscheinlich infolge sekundärer Rkk., die ebenfalls dem Massenwirkungsgesetz folgen. Alle diese Rkk. können nicht auf eine Gleichung gebracht werden. Die sekundären Rkk. können aber im Vers. auf ein Minimum beschränkt werden, z. B. bei der Trypsinverdauung durch Arbeiten bei niedriger Temp. die die Inaktivierung des Trypsins verhindert, weiter durch Anwendung eines Überschusses von Trypsin u. unter Beobachtung des Verschwindens des Eiweißes. Unter diesen Bedingungen besteht eine monomolekulare Rk. (Journ. Gen. Physiol. 6. 417—28. Rockefeller-Inst.) WOLFF.

John H. Northrop, *Die Dynamik der Trypsinverdauung. III. Der Verlauf der Reaktion bei konstantem Substrat unter den Enzym inaktivierenden Bedingungen.* (II. vgl. vorst. Ref.) Es wurde der Hydrolysegrad von konz. Gelatinelsgg. bei hoher Temp. u. bei großem Überschuss an Trypsin beobachtet. Die Substratkonz. kann hierbei als konstant betrachtet werden, variabel ist dann nur der Abfall der Trypsinmenge infolge Inaktivierung. Der Verlauf entspricht dann dem Massenwirkungsgesetz. (Journ. Gen. Physiol. 6. 429—37.) WOLFF.

John H. Northrop, *Die Dynamik der Trypsinverdauung. IV. Der Verlauf der Reaktion, wenn beide Faktoren, Substrat- und Enzymkonzentration, vermindert werden.* (III. vgl. vorst. Ref.) Bei Trypsinverdauung von *Edestin* bei 40° in Ggw. von 1-m. NaCl wird das Enzym schnell inaktiviert. Die Rk. ist monomolekular, auch bei hoher Enzym- u. niedriger *Edestinkonz.*, aber nicht mehr bei niedriger Enzym- u. hoher *Edestinkonz.* (Journ. Gen. Physiol. 6. 439—52.) WOLFF.

Mary Swartz Rose und **Grace MacLeod**, *Verdauungsversuche mit rohem Weiszei. II. Die Verdaulichkeit von ungeschlagenem Eiweiß verglichen mit geschlagenem Eiweiß.* Die Verdaulichkeit des Eiweiß wurde durch das Schlagen nur in der Hälfte der Fälle etwas verbessert. (Journ. Biol. Chem. 58. 369—71 1923. New-York, Columbia Univ.) ABON.

Marcel Händel, *Über den Einfluß der Salze auf den Stoffwechsel. I. Mitteilung. Die Beeinflussung des respiratorischen Gaswechsels.* Zellsalzarm, d. h. von Salzen nur mit NaCl ernährte Ratten zeigen nach anfänglichem Anstieg Abfall des Gaswechsels, der im allgemeinen stärker ist als die Gewichtsabnahme; KCl-Zulage verlangsamt diesen Abfall, CaCl₂-Zusatz dagegen beschleunigt ihn. Phosphat u. Eisen ließen keine deutlichen Änderungen erkennen. (Biochem. Ztschr. 146. 420—37. Berlin, Charité.) WOLFF.

Marcel Händel, *Über den Einfluß der Salze auf den Stoffwechsel. II. Mitteilung. Blutzucker und Leberglykogen.* (I. vgl. vorst. Ref.) Bei zellsalzarmer Ernährung der Ratten steigt der Blutzucker etwas, das Leberglykogen ist vermindert. KCl hat darauf keinen wesentlichen Einfluß, CaCl₂ steigert den Blutzuckerspiegel etwas, das Leberglykogen wird kaum verändert. Durch Phosphatzusatz wird der Blutzuckerspiegel n. (Biochem. Ztschr. 146. 438—45.) WOLFF.

Paul Liebeany, *Beiträge zur Pathologie des respiratorischen Gaswechsels. III. Mitteilung. Über den Einfluß des Jods auf den Stoffwechsel.* Bei Menschen ohne nachweisbare Schilddrüsenerkrankung ist die Einw. von großen Gaben J sehr

schwankend. Bei Strumentträgern mit Hypofunktion kommt es zu Steigerung des Stoffwechsels bis zur Norm, bei solchen mit Hyperfunktion durch kleine Mengen J oft zu einer Senkung, zuweilen aber auch zu excessiver Steigerung, die zur Unterbrechung der Medikation nötigt. Bei den Fällen von Hyperthyreose u. Basedow ist daher Behandlung mit J nur zulässig, wenn ständige exakte Kontrolle des Energieumsatzes stattfindet. (Wien. klin. Wchschr. 37. 494—99. 521—22. Wien, Univ.) SPIEGEL.

Yonosuke Fujimaki, *Über die Beziehungen der experimentellen Hyperglykämie zum Reservealkali.* Die Adrenalinhyperglykämie tritt sicher nicht als Folge einer Acidosis auf. Der höhere Ausfall einer Blutzuckersteigerung muß nicht unbedingt auf eine erhöhte Zuckerausschüttung zurückgeführt werden, sondern kann auch auf längerem Verweilen des Zuckers im Blute beruhen. Nach Verss. mit Zuckerinjektionen verschwindet tatsächlich in Parallele zur Steigerung der CO_2 -Kapazität der Zucker schneller aus dem Blut, wird dagegen bei einem Absinken länger im Blut zurückgehalten. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 102. 236—43. Heidelberg, Univ.) WOLFF.

E. Freudenberg und P. György, *Über Kalkbindung durch tierisches Gewebe.* X. (IX. vgl. Biochem. Ztschr. 142. 407; C. 1924. I. 1053.) Der Einwand LIESEGANGS (Biochem. Ztschr. 145. 96; C. 1924. I. 2285) gegen die Verkalkungstheorie der Vf., daß bei Behandlung des Knorpels erst mit Phosphat, dann mit Ca-Lsg. auch Anreicherung an Phosphat zu erzielen sein würde, wenn die Ca-Lsg. stärker molar konz. wäre als die Phosphatlsg., wird experimentell widerlegt. Daß Abspaltung von Säure bei Übergang von sekundärem Phosphat in tertiäres für das Überwiegen der Phosphate über die Carbonate auch eine Rolle spielen könne, halten Vf. für möglich u. experimenteller Prüfung zugänglich. (Biochem. Ztschr. 147. 191—92. Marburg, Kinderklin. Heidelberg, Kinderklin.) SPIEGEL.

Isami Kishi, *Experimentelle Beiträge über Calcium- und Magnesiumstoffwechsel mit Berücksichtigung des Gehaltes an diesen Elementen im Blutplasma.* Verss. am Kaninchen. Im Hunger sinkt (?) Ca in der Nierenausscheidung, bei längerem Hunger steigt Mg. Im Blutplasma sind Cl, Mg u. CO_2 großen Schwankungen unterworfen, doch sinkt CO_2 bis zur Hälfte der Norm, das Verhältnis Ca : Mg weicht darin stark vom n. ab. Experimentelle Acidosis durch Mineralsäuren erzeugt stark negative Ca- u. Mg-Bilanz, wobei die Mg-Ausscheidung durch die Nieren diejenige von Ca im Verhältnis zur Einnahme übertrifft. Die Ausscheidung beider durch den Darm wird nicht wesentlich beeinflußt, die Werte im Blutplasma sind sehr schwankend. Einführung von NaHCO_3 schon die Ausscheidung von Ca (durch NaCl gesteigert), beeinflußt den Mg-Haushalt nicht wesentlich, vermehrt den Ca-Gehalt des Plasmas. P zu 0,0001—0,0002 g täglich wirkt auf Ca- u. Mg-Haushalt nicht, bei 0,0006 g steigert er die Ausscheidung von Ca u. auch von Mg. Phosphat vermindert Ca, erhöht Mg im Harn, vermehrt stark Ca im Kote. Im Plasma bleibt CO_2 u. Mg unbeeinflusst, sinkt Ca. Bei Urannephritis wird Ausscheidung von Ca u. Mg durch Harn u. Kot bedeutend vermehrt, im Blutplasma zeigt der Gehalt an beiden große Schwankungen. Temperaturanstieg durch Wärmestich bedingt keine Veränderung. Bei Colifieber ist der Ansatz von Ca u. besonders Mg stark vermindert, der Gehalt im Blute für Ca vermindert, für Mg erhöht. Parathyreoidektomie vermehrt die renale Ausscheidung beider, die Darmausscheidung nicht. Bei akuter Tetanie ist CO_2 im Plasma vor dem Anfall vermehrt, nach ihm vermindert. (Mitt. a. d. med. Fak. d. Kais. Univ. zu Tokyo 30. 91—175. 1923; Ber. ges. Physiol. 24. 364—65. 1924. Ref. FREISE.) SPIEGEL.

Harold E. Himwich, Robert O. Loebel und David P. Barr, *Untersuchungen über die Wirkung von Körperarbeit beim Diabetes.* I. Änderungen im Säurebasen-

gleichgewicht und ihre Beziehungen zur Anhäufung von Milchsäure und Aceton. Beim Diabetiker ist nach körperlicher Arbeit im Arterienblut die CO₂-Spannung, -Kapazität u. Alkaleszenz etwas geringer als bei n. Personen. — Nach 50 Min. dauernder mäßiger Arbeit ist 17—53 mg% Milchsäure im zirkulierenden Blut des Diabetikers. Die Menge an Acetonkörpern ist nicht vermehrt. — Wie n. nimmt nach Beinarbeit die Milchsäure im Armblut von Arterie zu Vene um 8—21 mg ab. — Auch beim Diabetiker liefern Kohlenhydrate durch Umsetzung in Milchsäure die Energie bei der Muskelkontraktion. (Journ. Biol. Chem. 59. 265—85. New York.)
MÜLLER.

Roger S. Hubbard und Floyd R. Wright, *Schwankungen in der Acetonausscheidung zu verschiedenen Tageszeiten*. (Vgl. Journ. Biol. Chem. 57. 115; C. 1923. III. 1329.) Bei Kranken mit n. Ernährung oder mit solcher, die gleich viel Moll. ketogener u. antiketogener Substanz enthielt, war die Ausscheidung den ganzen Tag über (Unters. in 2-std. Zwischenräumen) konstant, sonst wies sie deutliche Schwankungen auf, Minimum unmittelbar nach der Mahlzeit, Maximum 2—4 Stdn. danach, im Mittel während der Nacht geringer als am Tage. Es scheint danach zuerst Kohlenhydrat, dann erst Fett verbrannt zu werden. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 21. 123—24. 1923. Clifton Springs, Sanit.; Ber. ges. Physiol. 24. 456. 1924. Ref. SCHMITZ.)
SPIEGEL.

Georges Fontès und Alexandre Yovanovitch, *Vergleich der Ausscheidung von Gesamtstickstoff, Harnstoff, Ammoniak und Aminosäuren während des Wachens und des Schlafes*. II. *Vollständiges Hungern*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 88. 456; C. 1923. I. 1516.) Während 3-mal 24-std. Hungerns bis auf je 300 cem W. in der Tages- u. in der Nachtperiode wurden in den Harnen vom Tage (bezw. von der Nacht) gefunden: Gesamt-N 56,2 (43,8), Harnstoff 37,4 (42,6), Acidität in $\frac{1}{10}$ -n. NaOH 42,4 (57,6), NH₃ 39,4 (60,6), Aminosäuren-N 50,6 (49,4). Anscheinend tritt während des Schlafes Acidosis auf. (Bull. de la soc. de chim. biol. 5. 363—71. 1923. Straßburg, Fac. de méd.; Ber. ges. Physiol. 24. 340. 1924. Ref. KAPF-HAMMER.)
SPIEGEL.

Ugo Lombroso, *Über den Fettstoffwechsel*. Reihe II. *Die höheren Fettsäuren in den in Autolyse befindlichen Organen*. Mitteilung I. *Wie sich die Fettsäuren in Leber und Lunge von hungernden oder gefütterten Hunden im Laufe der aseptischen Autolyse verhalten*. Mitteilung II. *Das Schicksal der Fettsäuren in der Leber während längerer Autolyse. Einwirkung des Acetons auf die Neubildung der höheren Fette*. (Vgl. LOMBROSO u. SIRACUSA, Ann. di clin. med. 12. 1; C. 1924. I. 1824.) I. Bei Autolyse in Ggw. von Fluorid wurde das Fett in den Organen in 16 bis 24 Stdn. meist angegriffen u. im Mittel um 6,8% vermindert, manchmal aber, besonders nach zusammengesetzter fettreicher Nahrung auch nicht. Die von ROGER u. BINET (vgl. C. r. soc. de biologie 87. 24; C. 1922. III. 537) genannten hohen Werte wurden nie erreicht. Nach 3-tägigem Hungern ergab die Autolyse sogar leichte Zunahme des Fettes. Die in älteren Verss. des Vfs. beobachteten Veränderungen des Fettgehaltes erfordern nicht die Ggw. von Blut. — II. Die Ursache der Abweichungen zwischen seinen Versuchsergebnissen u. denen von ROGER u. BINET sucht Vf. in der Dauer der Verss. Die Fettabnahme in der Leber gefütterter oder mit HCl behandelter Hunde setzt sich jenseits einer gewissen Versuchsdauer nicht fort. Es scheint ein krit. Punkt zu existieren, in dem sich Fettzerstörung u. Fettbildung treffen, denn meist wird der anfängliche Fettgehalt allmählich wieder hergestellt. Zugabe von Aceton zum Autolysegemisch begünstigt die B. höherer Fettsäuren in der Leber von Hungerhunden. (Arch. internat. de physiol. 22. 1—8. 9—16. 1923. Messina, Univ.; Ber. ges. Physiol. 24. 351—52. 1924. Ref. SCHMITZ.)
SPIEGEL.

U. Lombroso, *Über den Fettstoffwechsel*. Reihe II. Die höheren Fettsäuren in den in Autolyse befindlichen Organen. III. Mitteilung. *Über das Verhalten der Fettsäuren in der Leber und der Lunge pankreasloser Hunde. Wirkung des Pankreas auf den Fettstoffwechsel*. (I. u. II. vgl. vorst. Ref.) An den Lebern pankreasloser Hunde tritt im Gegensatz zu denen von n. Tieren, wenn in beiden Fällen die Tötung nach kräftiger Fütterung oder Einführung von HCl ins Duodenum erfolgt war, bei asept. Autolyse keine Verminderung, sondern eher leichte Vermehrung ein. Die Lungen zeigten bei den ersten zwar noch eine Abnahme der Fettsäuren, aber viel geringer als in der Norm. Zusatz von Pankreasextrakt bewirkt meist Abnahme während der Autolyse, in geringerem Grade auch der von Lungenextrakt, nicht aber sezernierter Pankreassaft. Die Bauchspeicheldrüse bildet also ein für den Stoffwechsel notwendiges inneres Sekret. (Arch. internat. de physiol. 22. 137—55. 1923. Messina, Univ.; Ber. ges. Physiol. 24. 455. 1924. Ref. LAQUER.) SPIEGEL.

A. Richaud und J. Colre, *Durch das Polarimeter gewonnene Hinweise im Studium des Zuckerstoffwechsels im Organismus*. Aus verschiedenen frischen Organen des Hundes, besonders aus Darmschleimbaut hergestellte, für sich u. in Salzlsg. opt.inakt. Alkoholtrockenpräparate bewirkten in Lsgg. von *Glucose*, *Lactose*, *Amygdalin* u. β -*Methylglucosid* Rückgang der Drehung ohne Änderung der titrimetr. Werte. Die Hypothese der B. von γ -*Glucose* (HEWITT u. PRIDE) halten Vf. nicht für genügend gestützt u. für die Befunde bei den übrigen Zuckern nicht anwendbar. An eine Kondensation der Zucker ist auch nicht zu denken, da sich im späteren Verlauf der Verss. die anfängliche Drehung wieder herstellt. Fermentwirkung kann nicht vorliegen, da das Präparat aus Schleimbaut auch noch nach Erhitzen auf 120° wirkte. Vf. vermuten eine Bindung der Zucker mit Aminosäuren zu schwächer rechtsdrehenden oder linksdrehenden Prodd. Gegen Gärwrg. untergäriger Hefe wird der Zucker durch die Organpräparate nicht geschützt. (Bull. de la soc. de chim. biol. 5. 890—96. 1923; Ber. ges. Physiol. 24. 451. 1924. Ref. SCHMITZ.) SPIEGEL.

William A. Perlzweig, Emily Latham und Chester S. Keefer, *Das Verhalten des anorganischen Phosphats in Blut und Harn von Normalen und Diabetikern während des Kohlenhydratstoffwechsels*. Beim Normalen findet sich nach Injektion von 3,5 *Insulmeinheiten* (I), nach Gaben von 50—100 g *Glucose* (II) sowie nach Injektion von 0,5 mg *Adrenalin* (III) beträchtliche Abnahme des anorgan. Phosphats im Blute, nach I u. II auch im Harn, während es nach III hier meist zunimmt. Durch *Glycerin* per os wurde die Ausscheidung im Harn ebenfalls stark herabgesetzt, wobei der respirator. Quotient im Gegensatz zu sonstigen Fällen von Phosphatretention sank. Solche fand sich beim Diabetiker nach I oder II nicht, besonders wenn Blutzuckerkurve u. Gaswechsel gegen erhöhten Kohlenhydratumsatz sprachen. — Bei Phosphatretention änderte sich die Titrationsacidität im Blute nicht u. ließ sich eine Kohlenhydratphosphorsäureverb. darin nicht nachweisen. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 21. 33—34. 1923. Baltimore, JOHNS HOPKINS Hosp.; Ber. ges. Physiol. 24. 344. 1924. Ref. LESSER.) SPIEGEL.

Camillo Artom, *Beitrag zum Studium des Cholesterinstoffwechsels*. III. *Über die Veränderungen des Cholesterins während der Autolyse der Leber normaler Hunde*. IV. *Über die Veränderungen des Cholesterins während der Autolyse der Leber von Hunden nach Pankreasextirpation*. (I. u. II. vgl. Arch. internat. de physiol. 20. 162. 192; C. 1923. III. 506.) III. Während der ersten 30 Stdn. der Autolyse bemerkt man ganz verschiedene Erscheinungen je nach der Vorbehandlung der Hunde. Bei Hungerhunden nimmt das Cholesterin im Mittel um rund 10% des Anfangswertes zu, bei gefütterten oder mit HCl behandelten um 26 bzw. 16%, ab, die Erscheinungen sind also dieselben wie bei durchbluteter Leber. Jenseits der

30 Stdn. folgt auf anfängliche Vermehrung Herabsetzung u. umgekehrt, wobei in einem gewissen Augenblick (nach 40 Stdn. oder später) der Anfangswert passiert wird. Durch *Olsäure* in Form von Seifen oder Estern wird die Cholesterinbildung immer verstärkt, die obere Grenze aber nicht verschoben. Der Höchstwert im Cholesteringehalte frisch präparierter Leber wurde zu 0,319% gefunden u. auch bei der Autolyse nie überschritten. Vielleicht enthält die Leber neben Cholesterin einen ähnlichen, mit Digitonin nicht reagierenden, aber leicht in jenes übergehenden Körper, von dem mehrere Autoren berichten.

IV. Verwendet man zu den Verss. Leber pankreasloser Hunde, so erhält man bei Hungertieren Abnahme des Cholesterins um 5,4—16,4%, nach Behandlung mit HCl um 28—44%. Die Cholesterinolyse dauert hier auch über 44 Stdn. hinaus an. Fettzusatz verstärkt die B. von Cholesterin weniger als bei n. Hunden. War dem pankreaslosen Hunde Pankreaspreßsaft eingespritzt worden, so glich das Ergebnis demjenigen bei n. Tieren. (Arch. internat. de physiol. 22. 17—31. 32—42. 1923. Messina, Univ.; Ber. ges. Physiol. 24. 352—53. 1924. Ref. SCHMITZ.) SPIEGEL.

Camillo Artom, *Vergleich des Gehaltes an Fetten und Lipoiden in der Leber normaler und pankreasextirpierter Hunde.* (Vgl. vorst. Ref.) Eine anscheinend sehr wichtige, bisher nicht beachtete Komponente des Lipoidkomplexes ist der Nichtcholesterinanteil des Unverseifbaren, vom Vf. als X bezeichnet. Bei n. Hunden (6) fanden sich Werte in guter Übereinstimmung mit den in der Literatur angegebenen, nur kleine individuelle Schwankungen in Trockenrückstand, Gesamt- u. Phosphatidfettsäuren u. gesamttem Unverseifbaren, beträchtliche in Cholesterin u. X. Bei pankreaslosen Tieren (5) zeigten sich große Veränderungen verschiedenen Charakters in den einzelnen Fraktionen: Enorme Steigerung der nicht in Phosphatiden enthaltenen Fettsäuren, Steigerung des Cholesterins auf n. Maximalwert, X etwas vermindert. (Bull. de la soc. de chim. biol. 5. 872—89. 1923. Messina, Univ.; Ber. ges. Physiol. 24. 455—56. 1924. Ref. SCHMITZ.) SPIEGEL.

Ernst Pohle, *Über die Resorption und Exkretion saurer und basischer Farbstoffe beim Warmblüter.* (Ein Beitrag zur Frage der Beziehungen zwischen Gewebeporosität und H-Ionenkonzentration.) Die vorliegenden Verss. sprechen für die Ansicht von BETHE (Biochem. Ztschr. 127. 18; C. 1922. I. 1152), daß die Rk. im äußeren (u. inneren) Medium wesentlichen Einfluß auf die Permeabilität tier. Membranen ausübt. Die Ausscheidung intravenös zugeführter saurer Farbstoffe durch die Niere des Hundes wurde beschleunigt u. verstärkt, wenn der Harn durch gleichzeitige Säuregaben saurer gemacht wurde, verlangsamt u. vermindert, wenn die Rk. des Harnes durch Alkaligaben nach der alkal. Seite hin verändert wurde. Für die Ausscheidung von bas. Farbstoffen wirkten die gleichen Einflüsse im umgekehrten Sinne. Für die Resorption beider Arten von Farbstoffen durch den Darm wirken sie ebenso gegensätzlich. Man kann auf diese Weise selbst hochkolloidale saure (Alizarinblau) u. bas. (Viktoriablau) Farbstoffe zur Resorption u. Exkretion bringen. Bei Einverleibung saurer Farbstoffe sucht der Organismus die zur Ausscheidung günstige saure Harnrk. herbeizuführen; die [H] (im Original steht fälschlich pH. D. Ref.) des Harnes steigt auch ohne Säurezufuhr während der Farbstoffausscheidung erheblich an, um in der Nachperiode um so mehr nach der alkal. Seite zu gehen. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 203. 558—69. Frankfurt a. M., Inst. f. animal. Physiol.) SPIEGEL.

B. Breitner und F. Starlinger, *Ein Beitrag zur Nierenfunktionsprüfung.* Die Ausscheidungsdauer von Farbstoffen (Indigocarmin) scheint nicht nur vom Zustande der Niere, sondern grundsätzlich vom physikal.-chem. Zustandsbild der Plasma-eiweißkolloide abhängig. Dieser Faktor muß daher durch eine besondere Belastungsprobe (Milchinjektion) ermittelt u. bei der Diagnose berücksichtigt werden. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 41. 714—22. Wien, Univ.) SPIEGEL.

Sadayuki Kuzuya, *Über die Resorptionstätigkeit des Ösophagus*. Aus der unten abgebundenen Speiseröhre wurden resorbiert *KJ* (J im Speichel nach ca. 40 Min., im Harn nach 1 Stde.), *Na-Salicylat* (im Harn nach 20 Min.), *Phenacetin*, *Santonin* (nachweisbar nach 35 Min.), *Neochramisol*, eine organ. As-Verb. vom Salvarsantypus (As nachweisbar nach 50 Min.), *Strychnin* (Reizerscheinung, unter Umständen Tod schon nach 20 Min.), *Atropin* (Papillenerweiterung nach 10 Min.), anscheinend gar nicht kolloidales *Fe* u. *Ag*, sehr leicht *Gase* (Br-Dampf). Von Farbstoffen wurden *Methylenblau*, *Lithioncarmin* u. *Indigocarmin* sehr leicht resorbiert, *Phenolsulfophthalein*, *Eosin*, *Alkaliblauf* u. Tuscheemulsion auch in Stdn. nicht spurenweise, ebensowenig fremdes *Eiweiß*. Von in den Organismus anderweit eingeführten Stoffen (*KJ*, *Santonin*, *Na-Salicylat*) gelangte nichts in die Speiseröhre. (Aichi Journ. of exp. med. 1. 75—94. 1923. Nagoya, Univ.; Ber. ges. Physiol. 24. 459. 1924. Ref. E. OPPENHEIMER.) SPIEGEL.

N. Okuneff, *Studien über parenterale Resorption*. I. Mitteilung. *Resorption aus der Bauchhöhle unter normalen Bedingungen*. Nach Injektion von *Trypanblau* in 1—2%ig. Lsg. in die Bauchhöhle von Kaninchen wurde in verschiedenen Zeiten Blut entnommen u. die Menge des darin vorhandenen Farbstoffs colorimetr. bestimmt. Die ersten Farbstoffmengen erschienen im Blute einige Min. nach der Injektion, erheblich später, wenn das Eintreten von Lymphe verhindert wurde. Es trat dann ein Anwachsen während 3—4 Stdn. ein; während dieser Zeit muß also die Resorption in die Blutbahn größer sein als die Ausscheidung aus ihr. Das Maximum des Gehaltes kann erst nach der intensivsten Resorptionsperiode sich einstellen. Die dann einsetzende Abnahme ist anfangs langsam, weil immer noch Resorption aus der Bauchhöhle, aber infolge des dort gering gewordenen Gehaltes in vermindertem Grade stattfindet. (Biochem. Ztschr. 147. 103—16. St. Petersburg, Militärmed. Akad.) SPIEGEL.

Alexander Palladin und Lydia Griliches, *Zur Frage der Biochemie der experimentellen Tetanie*. (*Harn- und Muskelkreatin bei der Guanidin- und parathyreopriven Tetanie ohne oder nach Ca-Behandlung*.) Bei der Guanidin- u. der parathyreopriven Tetanie sind in den Muskeln infolge ihrer Zustandsänderung die Vorgänge der Kreatinbildung gesteigert. Es tritt dadurch Kreatin im Harn auf; die Kreatininausscheidung ist höchstens leicht erhöht. Bei der experimentellen Tetanie besteht also ein direkter Zusammenhang zwischen der Kreatinbildung in den Muskeln u. der Kreatin- u. Kreatininausscheidung im Harn. Bei Einspritzung von *CaCl*, blieb bei Guanidinkaninchen die Kreatininausscheidung fast n., während Kreatin nicht oder fast nicht auftrat; bei diesen Tieren bleibt der Kreatingehalt der Muskeln n., wenn mittels *Ca* die Tetaniesymptome beseitigt werden. Der erhöhte Kreatingehalt der Muskulatur ist nicht Folge einer B. überschüssiger Mengen aus Guanidin (Biochem. Ztschr. 146. 458—66. Charkow, Med. Inst.) WOLFF.

Leon Asher, *Beiträge zur Physiologie der Drüsen*. Nr. 62. Kiyoshi Furuya, *Experimentelle Untersuchungen über den Einfluß der Drüsen mit innerer Sekretion auf die Wachstumsvorgänge, zugleich Beiträge zum Konstitutionsproblem*. I. Mitteilung. *Der Einfluß des Ovariums und der Schilddrüse auf die Regeneration der weißen und der roten Blutkörperchen*. (61. vgl. ASHER u. ROHRER, Biochem. Ztschr. 145. 154; C. 1924. I. 2381.) Verss. an Kaninchen möglichst gleichen Alters u. gleicher Größe, Unters. des Blutes in n. Zustände u. in verschiedenen Perioden nach operativer Entfernung des Ovariums oder der Schilddrüse auf Gehalt an Hämoglobin, Gesamtleukocyten u. Leukocytenbild. Nach mittelgroßem Blutentzug erfolgte Regeneration des Hämoglobins am schnellsten beim n., langsamer beim ovarienlosen, noch langsamer beim schilddrüsenlosen Tiere. Beim n. Tiere findet sich nach dem Blutentzuge zunächst wesentliche Erhöhung der polymorphkernigen Leukocyten bei verminderter relativer Leukocytenzahl. Diese Erscheinung ist beim

ovariumlosen Tiere jedenfalls viel weniger ausgesprochen, wenn überhaupt vorhanden, beim schilddrüsenlosen fast gänzlich vermischt. (Biochem. Ztschr. 147. 390—409.)

SPIEGEL.

Leon Ashor, *Beiträge zur Physiologie der Drüsen*. Nr. 63. Kiyoshi Furuya, *Experimentelle Untersuchungen über den Einfluß der Drüsen mit innerer Sekretion auf die Wachstumsvorgänge, zugleich Beiträge zum Konstitutionsproblem*. II. Mitteilung. *Die Abhängigkeit der Phagocytose von inneren Sekreten, eine neue Methode zur Untersuchung der inneren Sekretion*. (62. vgl. vorst. Ref.) Ohne dem zellulären Prinzip fundamentale Bedeutung beizumessen, halten Vf. es doch für geboten, die Funktionsweise einer solchen morpholog. Einheit wie der Zelle auf Leistungsfähigkeit unter veränderlichen Bedingungen prüfen zu können, zumal das, was man Konst. nennt, sich in jeder einzelnen Zelle, unabhängig vom Zusammenhang im Gesamtorganismus ausdrücken könnte u. sollte. Um Wachstums-, Leistungs- u. Konstitutionsprobleme an isolierten Zellen ohne allzu künstliche Bedingungen zu untersuchen, scheinen die eine Sonderexistenz führenden *Leukocyten* besonders geeignet. Als eine ihrer wichtigsten Funktionen, die nach dem Verf. von H. J. HAMBURGER leicht geprüft werden kann, wurde zunächst die Phagocytose bei n. (I), ovarienlosen (II) u. schilddrüsenlosen (III) Kaninchen an mit sterilem Aleuronat erzeugten Bauchhöhlenexsudaten verglichen. Dabei wurde ferner das histolog. Leukocytenbild u. das Arnetsche Blutbild festgestellt. Aus den Beobachtungen werden folgende Hauptschlüsse gezogen: 1. Bei II ist das phagocytäre Vermögen merklich, bei III auf einen ganz niedrigen Wert herabgesetzt. — 2. Diese Verminderung läßt sich auch an der Herabsetzung der Phagocytose der polynucleären Eysudatleukocyten durch die Makrocyten erkennen. — 3. Im Serum von n. Kaninchen hebt sich das phagocytäre Vermögen aller Exsudatleukocyten, am meisten das der Leukocyten von III; danach scheint weniger der Aufbau der Zellen als das Medium die Leistungsunfähigkeit zu bedingen. — 4. Für diese Annahme spricht auch, daß morpholog. Unterschiede der untersuchten Arten von Exsudatleukocyten nicht entdeckt werden konnten. — 5. Serum von III, in geringerem Grade auch von II setzt das phagocytäre Vermögen der n. Exsudatzellen herab, das von III auch etwas das Vermögen der Zellen von II, während es das der Zellen von III geringfügig erhöht. Serum von II wirkt auf die Zellen von III sehr erheblich phagocytosefördernd. — 6. Im Serum von Schilddrüsenträgern scheint ein Sekret zu sein oder ein Zustand zu herrschen, das oder der, von der Schilddrüse herstammend, der Phagocytose günstig ist. — 7. Durch Fütterung mit Schilddrüsentabletten wird das phagocytäre Vermögen der Zellen von III vollständig auf n. Höhe gebracht, der Zellen von I ein wenig herabgesetzt. — 8. Fütterung mit Ovariumtabletten restituiert das phagocytäre Vermögen der Zellen von II. (Biochem. Ztschr. 147. 410—24. Bern, Univ.)

SPIEGEL.

Leon Ashor, *Beiträge zur Physiologie der Drüsen*. Nr. 64. Kiyoshi Furuya, *Experimentelle Untersuchungen über den Einfluß der Drüsen mit innerer Sekretion auf die Wachstumsvorgänge, zugleich Beiträge zum Konstitutionsproblem*. III. Mitteilung. *Untersuchung über das Wachstum der Haare und über die kompensatorische Hyperplasie der Schilddrüse nach operativer Entfernung innersekretorischer Organe*. (63. vgl. vorst. Ref.) Nach dem Abscheeren der Haare gelegentlich der vorher beschriebenen Unters. zeigten sich charakterist. Unterschiede in der Art u. Weise des Wiederwachsens. Während bei n. erwachsenen Kaninchen der Haardefekt innerhalb 4 Wochen fast vollständig ausgeglichen war, erfolgte dies bei ovarienlosen in sehr viel geringerem Grade, bei schilddrüsenlosen so gut wie gar nicht. — Bei Ratten u. Hunden fand sich eine an das Geschlecht gebundene Beziehung zwischen Ovarium u. Schilddrüse. Wurde die halbe Schilddrüse extirpiert, so zeigte die zurückbleibende Hälfte bei weiblichen Tieren, denen auch das Ovarium entfernt

war, sehr viel größere Gewichtszunahme als bei diesbzgl. n. weiblichen u. als bei n. oder kastrierten männlichen. Bei männlichen Hunden scheint der Wegfall der Hoden diese Gewichtszunahme eher zu hemmen. (Biochem. Ztschr. 147. 425—32. Bern, Univ.) SPIEGEL.

Ernst Neubauer, *Beiträge zur Kenntnis der Gallensekretion*. III. (II. vgl. Biochem. Ztschr. 130. 556; C. 1922. III. 900) Auch die *Dehydrodesoxycholsäure* regt die Gallensekretion an. Durch Dehydrierung der Cholsäure u. der Desoxycholsäure werden also Substanzen erhalten, die weniger oberflächenaktiv, weniger giftig, stärker galletreibend sind als ihre Muttersubstanzen. Hämolyt. u. Giftwrkg. auf das Herz steigen in der Gallensäuregruppe mit der Oberflächenaktivität, zu der aber die Größe der cholagogen Kraft keine Beziehung hat. Die Eigenschaften der Gallensäuren, welche die Fluorescenz- u. die Pettenkofersche Rk. bedingen, scheinen in keiner Beziehung zur Größe der Giftigkeit oder der cholagogen Wrkg. der Gallensäuren zu stehen. (Biochem. Ztschr. 146. 480—85. Wien, Univ.) WOLFF.

Kozo Sato, *Studien über die Glykogenbildung im Tierkörper nach Zuckerinfusion*. II. Mitteilung. *Zur Frage der Glykogenbildung im Tierkörper bei der intravenösen Traubenzuckerinfusion*. III. Mitteilung. *Glykogenbildung im Tierkörper nach Zuckerinfusion unter dem Einfluß von einigen glykosurisch wirkenden Giften*. (I. vgl. Tôhoku Journ. of exp. med. 4. 265; C. 1924. I. 1983.) II. Nach 2,5 g Dextrose (in Ohrvene) pro kg nimmt bei Hungerkaninchen der Glykogengehalt der Leber zunächst nicht zu, nach 1 Stde. deutlich, Maximum nach 3 Stdn., bei wiederholten Injektionen etwas später u. höher. Freier Zucker findet sich nach der Injektion in der Leber reichlicher als in den Muskeln, deren Glykogengehalt nicht wesentlich zunimmt. Der überschüssig injizierte Zucker findet sich fast vollständig im Harn. — III. *Adrenalin* u. *Diuretin* hemmen die Glykogensynthese in der Leber, *Phlorrhizin* (trotz Glykosurie) nicht. (Tôhoku Journ. of exp. med. 4. 312—46. 347—60. 1923. Sendai, Univ.; Ber. ges. Physiol. 24. 343. 1924. Ref. LESSER.) SPIEGEL.

H. Zwaardemaker, T. P. Feenstra und M. E. J. M. Steyns, *Emanation und Calcium*. Um eine emanationshaltige Lsg. von der Luft abzuschließen u. doch zu Durchströmungsverss. verwenden zu können, dient eine Mariottesche Flasche, deren Luftzuführungsrohr durch eine elast. Kautschukkappe (Condom) verschlossen ist. Aus den Verss. geht hervor, daß Ca u. Emanation in einer gewissen Beziehung stehen, darin sich äußernd, daß Ca die Emanation als Vertreter des K unterstützen, aber nicht ganz ersetzen kann. Der Grund für diese Wrkg. des Ca konnte bisher nicht festgestellt werden. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 33. 302—6.) SPIEGEL.

Otto Bießer und Nagayoshi Helanzan, *Über Ammoniakkontraktur des Skelettmuskels*. Der Anfangsverkürzung eines in NH₃-Lsg. getauchten Muskels u. darauf folgender Abnahme des Lactacidogens folgt bei stärkerer Konz. des NH₃ eine Verlängerung des Muskels u. erhebliche Vermehrung der Lactacidogenphosphorsäure. Dabei nahm die anorgan. P₂O₅ auf Kosten der neugebildeten organ. gebundenen ab. (Klin. Wchschr. 3. 1060—62. Greifswald, Univ.) FRANK.

A. Palladin und A. Kudrjawzewa, *Über den Einfluß der Phosphorvergiftung auf das Muskelkreatin und auf die Kreatin- und Kreatininausscheidung*. Der Kreatingehalt der Muskeln von Kaninchen zeigt nach tox. P-Dosen (2,5—4,0 mg pro 1 kg Gewicht) eine starke Zunahme. Als Folge derselben tritt eine vermehrte Ausscheidung von Kreatinin u. Kreatinurie auf. Die vermehrte B. von Kreatin steht im Zusammenhang mit der Verarmung des Organismus an Kohlehydrat (vermehrter Lactacidogengehalt u. Hypoglycämie). Durch kleinere P-Dosen wurde der Muskelkreatingehalt u. die Kreatin- u. Kreatininausscheidung nicht beeinflußt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 136. 45—56. 1923. Charkow, Med. Inst.) GUGGENHEIM.

M. W. Woerdeman, *Über den Einfluß des Kaliums auf das exstirpierte Herz der Froschlarve*. An diesem Objekt läßt sich der Stillstand bei Entziehung von K u. die Wiederaufnahme der Tätigkeit auf dessen Zusatz sehr gut verfolgen. (Archives néerland. d. Physiol. de l'homme et des animaux 9. 153—58. Amsterdam, Univ.) SPIEGEL.

J. P. Bouckaert und J. Belehradek, *Einfluß der Konzentration des Natriums auf die Muskelkontraktion beim Frosch*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 88. 973; C. 1923. III. 1108.) In Ggw. von n. Mengen Ca u. K liegt das Optimum der Konz. an Na (in Form von NaCl) gegen 2 g im l, während bei 0,65 g keine Kontraktion mehr erkennbar ist. Bei Abwesenheit von Ca u. K ist das Optimum für Na das gleiche, fällt aber jenseits dieses Optimums die Kurve sehr steil ab. (C. r. soc. de biologie 90. 1298—1300. Louvain, Univ.) SPIEGEL.

Alfredo Chistoni, *Über die biologische Wirkung dreiwertiger Kationen. (Änderungen der Muskelfunktion unter der Einwirkung von Cersalzen.)* Einspritzung wss. Lsg. von 0,05 g Ce(NO₃)₃ in Rückenlymphsack des Frosches macht nach 10 Min. zunächst allgemeine Muskelsteifigkeit, dann Tod durch Herzstillstand. Die Wrkg. muß direkter Einw. auf die Muskulatur zugeschrieben werden. Beim isolierten, elektr. gereizten quergestreiften Muskel bewirken Ce-Salze allmählich zunehmende Kontraktur u. leichtere Ermüdbarkeit, ähnlich an glatter Muskulatur des isolierten Meerschweinchenuterus, am Retractor penis des Hundes u. am Ösophagus der Kröte. An manchen Organen zeigt sich vorher eine ganz kurze Erschlaffungsperiode. Die durch 2^o/jg. Ce(NO₃)₃-Lsg. hervorgerufene Rigidität läßt sich weder durch Auswaschen noch durch Mg-Salze, Atropin oder Adrenalin aufheben. Am isolierten Dünndarm überwiegt Herabsetzung des Tonus. Am Hundeherzen in situ wirken kleine Gaben stark beschleunigend unter Herabsetzung der Vaguswrkg., am Kaninchenherzen überwiegt lähmende u. depressor. Wrkg. Die von den Ce-Salzen ausgelöste Muskelsteifigkeit wird durch direkte Ausfällung der Muskelkolloide erklärt. (Arch. di scienze biol. 5. 78—97. 1923. Napoli, Univ.; Ber. ges. Physiol. 24. 445. 1924. Ref. LAQUER.) SPIEGEL.

Yoshiyuki Mikawa, *Über die chemischen Veränderungen des Organstoffwechsels bei Nierenerkrankungen mit besonderer Berücksichtigung der Uranvergiftung*. I. Bei der Uranvergiftung tritt Steigerung der Organautolyse ein, dagegen nicht konstant eine solche des Rest-N. Nach Verss. mit Aloin u. Cantharidin lassen sich nicht bei allen Nierenschädigungen dieselben Leberveränderungen nachweisen. Uran steigert auch bei direktem Zusatz zur Leber die Autolyse. (Biochem. Ztschr. 146. 545—61. Berlin, Krankenh. Moabit.) WOLFF.

Fritz Kälz, *Über die Intensität der Nervenendwirkung verschieden substituierter quartärer aliphatischer Ammoniumbasen*. Am Nervenmuskelpräparat des Frosches betragen die reziproken Werte der eben noch wirksamen Konz., ausgedrückt in Normalität, für Tetramethylammoniumjodid 5000—6000, Jodmethyltrimethylammoniumjodid 30, Brommethyltrimethylammoniumbromid 40, Äthyltrimethylammoniumjodid 2000—2500, Bromäthyltrimethylammoniumbromid 4000—5000, Cholinchlorid 30—40, Neurinchlorid 3500—4000, Propyltrimethylammoniumjodid 700, Allyltrimethylammoniumbromid 100, Glyceryltrimethylammoniumchlorid 20, Phenyltrimethylammoniumchlorid 800, Butyltrimethylammoniumjodid 8000, Amyltrimethylammoniumjodid 10 000. Zur Chemie dieser Verbb. vgl. HOFMANN, HÖBOLD u. QUOOS, LIEBIGS Ann. 386. 304; C. 1912. I. 1368. Es werden weiterhin die Beziehungen zwischen chem. Konst. u. chem. wie pharmakolog. Eigenschaften dieser Verbb. erörtert. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 102. 283—88. Leipzig, Univ.) WOLFF.

L. Manfredi, *Die Wirkung des Adrenalins auf den Capillarkreislauf des Menschen*. Nach 1 mg intramuskulär beobachtete Vf. außer den bekannten Erscheinungen am Gesamtorganismus charakterist. Veränderungen im mkr. Bilde der

Capillaren, 3—7 Min. nach Injektion beginnend u. ca. $\frac{1}{2}$ Stde. dauernd. Die wichtigsten sind Verengerungen der Gefäßweite, Verlangsamung des Blutstromes mit vereinzelt Abschnürungen der Blutsäule, verstärkte peristalt. u. antiperistalt. Bewegungen. Zu Anfang herrschen die spast. u. bewegungssteigernden Wrkgg. vor, später die lähmende. Ferner zeigte sich stärkere Füllung der pericapillären Lymphräume, vielleicht durch Steigerung der Lymphsekretion aus den Capillaren selbst. (Rif. med. 39. 1209—12. 1923. Genova, Univ.; Ber. ges. Physiol. 24. 371. 1924. Ref. LAQUER.) SPIEGEL.

Tullio Gayda, *Einfluß des Adrenalins auf den Tonus der gestreiften Muskulatur*. Verss. an Hunden ergaben, daß unter den von Vf. eingehaltenen Bedingungen der Tonus der gestreiften Muskulatur nicht von ihrer sympath. Innervation abhängt. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 33. I. 310—13. Turin, Univ.) OHLE.

J. Ten Cate, *Beiträge zur vergleichenden Physiologie des Magen-Darmkanals*. I. *Die spontanen rhythmischen Bewegungen des Krebsdarmes*. Die Art dieser Bewegungen, ihre Beeinflussung durch Erhöhung oder Erniedrigung des osmot. Druckes oder der Temp. der umgebenden Ringerlg. sind eingehend beschrieben. Einleiten von O_2 in die Lsg. begünstigt die Bewegungen des Enddarmes, CO_2 führt nach vorübergehender Anregung zu Schwächung u. Stillstand der Bewegungen. *Nicotin* führt am Enddarm zu starker Steigerung der Bewegungen in Stärke u. Häufigkeit u. zu Tonusvermehrung, *Acetylcholin* ähnlich, *Pilocarpin* zu sehr starker Tonussteigerung ohne merkliche Änderung der Spontanbewegungen. *Atropin* wirkt meist gar nicht, selten schwach erregend, läßt aber auch hier seinen Antagonismus gegenüber *Pilocarpin* deutlich erkennen, während es die Wrkg. des *Nicotins* nicht beeinflußt. *Adrenalin* wirkt ausgesprochen erregend, *BaCl*, nur schwach. (Archives néerland. d. Physiol. d. l'homme et des animaux 9. 172—98.) SPIEGEL.

J. Ten Cate, *Beiträge zur vergleichenden Physiologie des Magen-Darmkanals*. II. *Spontane rhythmische Bewegungen des isolierten Magens von Helix pomatia*. (I. vgl. vorst. Ref.). Der isolierte Magen der genannten Schnecke oder von *Helix aspersa* zeigt auch in Ringerscher Lsg. spontane rhythm. Bewegungen mit mehr oder weniger starken Tonusänderungen. Jene hängen in hohem Grade von dem Maße der Füllung u. vom Zustand der ton. Kontraktion ab. Das letzte beeinflußt auch die Wrkg. verschiedener Gifte, von denen *Pilocarpin*, *Acetylcholin*, *Atropin*, *Adrenalin* u. *BaCl*, Erregung, *Nicotin* anscheinend Hemmung hervorrufen. (Archives néerland. d. Physiol. de l'homme et des animaux 9. 199—212. Amsterdam, Univ.) SPIEGEL.

Ednard Boecker, *Beiträge zur Pharmakologie der Chinaalkaloide*. X. Mitteilung. (Vgl. Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 99. 200; C. 1924. I. 214.) I. *Über die Ausscheidung des Eukupins mit dem Harn*. Wie *Vucin* (vgl. Dtsch. med. Wchschr. 46. 1020; C. 1920. III. 724) wird auch *Eukupin* nur langsam ausgeschieden. Nach peroraler Verabreichung fand Vf. in einem früher untersuchten Falle im Harn der ersten 24 Stdn. nur 1,5% der verabreichten Menge, jetzt 3,26%. Der Grund für diese gegenüber *Chinin* so geringe Ausscheidung wird in Zusammenhang mit der stärkeren Affinität der höheren Homologen zu den geformten Elementen des Organismus zu suchen sein. — II. *Über die Ausscheidung der Chinaalkaloide in den Magen und ihren intermediären Kreislauf über den Magendarmkanal*. Die Ausscheidung von subcutan gegebenem *Chinin* in den Magen ist bei Meerschweinchen gering. 160 bzw. 270 Min. nach der Injektion wurden aus dem gefüllten Magen bzw. aus dem Inhalt von Magen u. Darm nur ca. 1,5% der verabreichten Menge gewonnen. Bei *Eukupin* ist der Anteil noch geringer, von *Vuzin* ließ sich gar nichts nachweisen. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 102. 477—81. Inst. „ROBERT KOCH“.) SPIEGEL.

Harry Gold, *Über die Digitalisausscheidung*. Aus den Verss. an Katzen u. Menschen geht eine mit Art des Digitalispräparats stark wechselnde, aber auch bei verschiedenen gleichartigen Präparaten (Tinkturen) schwankende Ausscheidung hervor. Der hervorgerufene Effekt kann bis zu einem gewissen Grade unabhängig von der Ggw. des Giftes sein, Digitalistod auch nach Abbrechen der Zufuhr vorkommen. Der Digitoxineffekt ist vorübergehend intensiver, was bei schnell ausscheidbaren Stoffen nicht der Fall ist. Die Ausscheidungskurve ist komplex u. veränderlich, abhängig von der Wirkungskomponente der rasch ausgeschiedenen u. der digitoxinartigen Fraktion. Wird Digitoxin wiederholt in kleinen Gaben erreicht, so ist die Wrkg. erheblich länger als bei der gewöhnlichen Tinktur. Wiederholte Digitalis- u. Digitoxingaben sensibilisieren für die Wrkg. von folgenden. (Arch. of internal med. 32. 779—95. 1923. New York, CORNELL Univ. med. coll.; Ber. ges. Physiol. 24. 416. 1924. Ref. SCHÜBEL.) SPIEGEL.

F. Arloing, L. Langeron und B. Spassitch, *Herbeiführung eines direkten Eiweißshocks auf dem Verdauungswege außer der anaphylaktischen Sensibilisierung*. Hat man durch vorherige Darreichung von Galle mit der Nahrung die Darmwand von Meerschweinchen für Eiweißstoffe leichter durchgängig gemacht, so gelingt es ohne vorherige Sensibilisierung, durch Gemische von Serum u. Galle direkt vom Verdauungskanal aus die Erscheinungen des Shocks hervorzurufen. Bei öfterer Wiederholung dieser Behandlung lassen diese Erscheinungen allmählich nach, sei es daß die Schleimhaut sich den neuen Bedingungen anpaßt u. so eine relative Immunität zustande kommt, sei es daß sie zu n. Permeabilität zurückkehrt in dem Maße der Entfernung von der ersten massiveren Gallenbehandlung. (C. r. soc. de biologie 90. 1243—45.) SPIEGEL.

F. Arloing, L. Langeron und B. Spassitch, *Experimentelle Erzeugung der Verdauungsanaphylaxie mittels verschiedener tierischer Eiweißkörper*. (Vgl. vorst. Ref.). Nach Sensibilisierung durch eine Galle u. tier. Eiweiß enthaltende Nahrung kann man bei Meerschweinchen durch nachfolgende Zufuhr der verschiedenen tier. Eiweißstoffe (peptonisiert) Shock auslösen. Die erzeugte Anaphylaxie ist nicht streng spezif., kann vielmehr homolog oder heterolog sein. Die verschiedenen Eiweißkörper wirken in verschiedenem Grade, u. es kommt dabei mehr auf die Wirksamkeit des zur Auslösung als auf diejenige des zur Sensibilisierung benutzten an. Die Reihenfolge in der Wrkg. der Peptone ist, mit dem wirksamsten beginnend: Krebs, Casein, Pferdeserum, Weißel, Schwein, Rind, Rochen, Miesmuschel, Bars. (C. r. soc. de biologie 90. 1245—47. Lyon.) SPIEGEL.

F. Arloing, L. Langeron und B. Spassitch, *Experimentelle Verdauungsanaphylaxie des Meerschweinchens durch Verdauungsprodukte von Leguminosen und durch Mischungen verschiedener tierischer Peptone*. (Vgl. vorst. Ref.). Bei mit Galle vorbehandelten Tieren vermochten auch derartige Mischungen, trypt. verdautes Erbsenmehl u. Polypeptongemisch, beide von HOFFMANN-LA ROCHE, anaphylaxieartige Symptome hervorzurufen, das erste ziemlich schwach, das zweite etwa zwischen der Wirksamkeit der stärksten u. der schwächsten der in dem Gemisch enthaltenen Einzelpeptone. (C. r. soc. de biologie 90. 1433—34. Lyon.) SPIEGEL.

Eugenie L. Opie, *Das Schicksal von Antigen (Protein) in einem gegen dieses immunisierten Tier*. Injiziertes Pferdeserum oder krystallin. Eieralbumin verteilen sich bei einem n. Tier über den ganzen Organismus, bei einem immunisierten werden sie an der Eintrittsstelle fixiert u. finden sich nicht im Blut. Bei intracutaner Injektion an immunisierte Tiere tritt an der Injektionsstelle eine heftige Entzündung auf, die zur Zerstörung der fremden Substanz führt. (Journ. Exp. Med. 39. 659—75. Univ. of Pennsylv. u. St. Louis, Univ.) WOLFF.

K. Landsteiner, *Experimente über Anaphylaxie mit Azoproteinen*. Die Verbh. wurden durch Diazotieren von Atoxyl u. Stehenlassen mit Pferdeserum u. Na₂CO₃

hergestellt. Sie wurden dann mit HCl bis zur schwach kongosauren Rk. gefällt, zweimal in schwach ätzalkal. W. gel., mit A. gefällt; der gelbe Nd. wurde dann wieder gel. u. mit HCl gefällt. Meerschweinchen können durch diese Verb. gegen andere Verb. mit gleicher N-Komponente, aber verschiedenem Eiweiß sensibilisiert werden. Injektionen von *Atoxyl* oder *Phenyl-4-arsinsäureazotyrosin* rufen bei sensibilisierten Tieren keinen Schock hervor. Weiter wurden *Atoxyl* + *p-Oxybenzoesäure*, *m-Sulfanilsäure* + Tyrosin, *2-Amino-p-toluylsäure* + *p-Oxybenzoesäure* benutzt. Diese einfachen Verb. können die anaphylakt. Wrkg. von Zooprotein schützen. (Journ. Exp. Med. 39. 631—37. ROCKEFELLER-Inst.) WOLFF.

Luigi Tocco, *Chemische und pharmakologische Untersuchungen über das wirksame Prinzip Glycyrrhizin des Süßholzes*. (*Glycyrrhiza glabra* L. — *Glycyrrhiza a tipica*. Reg. und Herd). Aus trockener Süßholzwurzel bei 60° bereiteter alkoh. Extrakt, nach Eindampfen in W. aufgenommen, mit NH₃ neutralisiert, wurde (meist in 4%ig. Lsg.) pharmakolog. geprüft. Per os unschädlich, parenteral für alle Versuchstiere tödlich unter allgemeinen Depressionserscheinungen seitens des Herzens u. des Zentralnervensystems. Endolumbal injiziert, macht die Lsg. Verlust der Sensibilität, völlige Paraplegie, schließlich Tod, ebenso bei unmittelbarer Einführung in das Gehirn schon in intravenöses noch unschädlichen Gaben. Bei unmittelbarer Einw. auf das Herz zunächst durch Hemmung der Vaguswrkg. Pulsbeschleunigung, dann Pulsverlangsamung, schließlich Lähmung durch unmittelbare Schädigung des Myokards. Auf periphere Nerven u. Muskulatur ebenfalls echt depressor., dann völlig lähmende Wrkg., durch Lähmung der Geschmacksnerven kann der bittere Geschmack des Chinins aufgehoben werden. (Arch. internat. de pharmacodyn. et de thérap. 28. 11—21. 1923. Messina, Univ.; Ber. ges. Physiol. 24. 503—4. 1924. Ref. LAQUER.) SPIEGEL.

Lehnerdt, *Erfahrungen mit Neuracen, ein Beitrag zur Hefetherapie bei Kindern der ersten Lebensjahre*. Das nach ABDERHALDEN hergestellte, unveränderte Inhaltsstoffe der Hefe in geeigneter Form enthaltende Präparat bat sich zur Erzielung von Gewichtszunahme bei mangelhaftem Gedeihen der Kleinkinder, ohne daß nennenswerte Ernährungsstörungen oder Infektionen aufgetreten waren, gut bewährt, niemals unangenehme Nebenwrkgg. gehabt, in einigen Fällen vorher bestehendes Erbrechen schnell beseitigt. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 41. 591—600. Halle a. S., Säuglingsheim.) SPIEGEL.

Yonosuke Fujimaki und Fritz Hildebrandt, *Über den Einfluß von Thyroxin auf die Diurese*. (Vgl. HILDEBRANDT, Klin. Wchschr. 3. 279; C. 1924. I. 1962.) Bei Kaninchen wird unter dem Einfluß des Thyroxins W. u. vielleicht in noch höherem Grade NaCl im Gewebe mobilisiert u. dem Blute beigemischt. Die Niere spielt bei der starken Diurese (vgl. l. c.) lediglich eine passive Rolle. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 102. 226—35. Heidelberg, Univ.) WOLFF.

Karl Thurner, *Über den Einfluß von Thymusextrakten auf die Leistungsfähigkeit und Ermüdbarkeit des Säugetiermuskels*. Injektion von Thymusextrakten in die Blutbahn ruft bei Meerschweinchen eine deutliche Erhöhung der Leistungsfähigkeit des ermüdeten quergestreiften Muskels hervor. Namentlich das Alkoholextrakt ist wirksam; sein akt. Prinzip ist thermostabil. Andere alkob. Organextrakte rufen eine gleiche Wrkg. nicht hervor. Das auch in der Thymus vorkommende, in A. l. *Cholin* ist mit der wirksamen Substanz nicht ident. Die Wrkg. von Thymusextrakten auf den n., unermüdeten Muskel ist unsicher u., falls sie eintritt, unbedeutend. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 202. 444—67. Wien, Tierärztl. Hochschule.) WOLFF.

Carl Otto, *Ein Beitrag zur Insulinfragc*. Allgemeines. (Pharm. Ztg. 69. 572. Frankfurt a. M., Einhorn-Apotheke.) DIETZE.

D. G. Cohen-Tervaert, *Einige Bemerkungen über den Gebrauch von Insulin*. Klin. Beobachtungen über Insulintherapie bei Gangrän, Verteilung der Dosen. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 68. I. 2340—44. Utrecht.) MÜLLER.

B. Sybrandy, *Die Behandlung des Diabetes mit Insulin*. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 68. I. 2728—41. Nymwegen.) MÜLLER.

H. Baur, *Zur Kenntnis des Insulins und seiner Wirkungen*. Mit B. Kuhn. III. *Der Milchsäuregehalt des Muskels im Insulin- und Hungertod*. (I. vgl. Münch. med. Wechschr. 71. 187. II. vgl. BAUR, KÜHN u. WACKER, Münch. med. Wechschr. 71. 169; C. 1924. I. 1966.) Die postmortale Zunahme von Milchsäure im Beinmuskul des n. Kaninchens beträgt 0,16—0,40% gegenüber nur 0,08% beim Insulintier ohne postmortale Steigerung. Bei verhungerten Tieren ist der Milchsäuregehalt 0,01—0,02%. Bei Meerschweinchen sind die Zahlen inkonstanter, doch nicht im Widerspruch zu obigem Resultat. — Der Insulintod ist als Erschöpfungstod aufzufassen. Beim Hungertod werden auch Fett u. Eiweiß außer Kohlenhydrat verbrannt, beim Insulintod nicht. (Münch. med. Wechschr. 71. 541—44. München.) MÜLLER.

J. G. Dusser de Barenne und **G. C. E. Burger**, *Beiträge zur Kenntnis der Wirkung des Insulins*. Unter graph. Registrierung des ausgeatmeten CO₂ zeigten Vff. entgegen einer Angabe von BORNSTEIN, daß bei der enthirnten nüchternen Katze unter dem Einflusse von Insulin in weitaus den meisten (5 von 6) Fällen eine sehr deutliche Erhöhung des Atmungsquotienten eintritt, der in 2 Fällen sogar auf > 1 stieg, ohne daß erhöhte Durchlüftung dafür verantwortlich gemacht werden kann. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 33. 273—80. Utrecht, Rijksuniv.) SPIEGEL.

John A. Killian, *Der antiketogene Einfluß des Insulins beim Diabetes*. Bei seit 12—14 Stdn. nüchternen Diabetikern stieg durch Insulin in Mengen, die den Blutzucker in 4—6 Stdn. auf 0,13% senkten, die CO₂-Kapazität des Blutes in dieser Zeit um 6—20%, nahmen die Acetonkörper um 16—40% im Blute u. ebenso im Harn ab. 8—10 Stdn. nach der Injektion kehren sich diese Vorgänge wieder um. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 21. 22—24. 1923. New York, Postgrad. med. school and hosp.; Ber. ges. Physiol. 24. 346. 1924. Ref. LESSER.) SP.

Carl F. Cori, **George W. Pucher** und **Byron D. Bowen**, *Vergleichende Studie der Blutzuckerkonzentration im arteriellen und venösen Blut von Diabetikern während der Insulinwirkung*. (Vgl. CORI, CORI u. GOLTZ, Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 22. 355; C. 1924. I. 1959) Beim Diabetiker ist die Differenz im Zuckergehalte zwischen arteriellem u. venösem Blute (n. 5,5 mg) im allgemeinen höher. Unter Wrkg. von Insulin findet anfangs in der Regel stärkere Zuckeraufnahme durch den Muskel statt. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 21. 122—23. 1924. Buffalo, State Inst. f. the study of malign. dis.; Buffalo gen. Hosp.; Ber. ges. Physiol. 24. 453—54. Ref. LESSER.) SPIEGEL.

Max Kahn, *Die Verfütterung von Fetten mit Fettsäure ungerader Kohlenstoffzahl an diabetische Patienten*. (Vgl. Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 19. 265; C. 1923. I. 142.) Der Glycerinester der Margarinsäure wird zu 95% resorbiert. Phlorrhizindiabet. Hunde scheiden nach Eingabe dieses künstlichen Fettes mehr Zucker im Harn aus (Abbau zu Propionsäure u. Aufbau von Zucker aus dieser). Patienten, die kein Insulin erhalten, können unbedenklich 1000 Cal des Fettes erhalten, solche die mit Insulin auf 1500 Cal gekommen sind, noch 1000 Cal in Form des Fettes außerdem, leichtere Diabetiker beliebig viel. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 21. 31—32. 1923. New York, BETH ISRAEL Hosp.; Ber. ges. Physiol. 24. 349—50. 1924. Ref. STRAUSS.) SPIEGEL.

Michio Kasahara und **Eikichi Uetani**, *Die Wirkung von Insulin auf die reduzierende Substanz in der Cerebrospinalflüssigkeit von normalen Kaninchen*.

Normal findet man 0,05—0,06% Zucker im Liquor. Nach Insulin beträgt er nur (2—3 Stdn. später) 0,001—0,03%. (Journ. Biol. Chem. 59. 433—36. Kyoto.) MÜ.

S. Büchner und E. Grafe, *Studien über Gewebsatmung. I. Zur Kenntnis der Wirkungsweise des Insulins.* Nach O. WARBURGS Methode angestellte Messungen des O_2 -Verbrauchs von 2 mm dicken Organschnitten ergaben bei Maus, Frosch u. Mensch n. 0,18—0,24 ccm O_2 pro g Trockensubstanz. Durch *Insulin*zusatz wurde die Verbrennung des zugesetzten oder n. Traubenzuckers von 15 Fällen 11mal gesteigert, 2 mal deutlich verringert. Der respirator. Quotient nahm fast ausnahmslos zu. (Niere, Leber, Milz, Herz, Darm, Lunge, Muskel.) — Insulin fördert also in allen Geweben die Zuckerverbrennung. Daneben hat man aber im Diabetes auch Förderung des Kohlenhydrataufbaus anzunehmen. (Dtsch. Arch. f. klin. Med. 144. 67—85. Rostock.) MÜLLER.

C. Heymans und M. Matton, *Einfluß des Insulins auf den Atmungsstoffwechsel des hyperglykämischen Kaninchens.* Die frühere Feststellung, daß Insulin den respirator. Stoffwechsel nicht beeinflußt (vgl. C. r. soc. de biologie 90. 361), wurde am Kaninchen auch nach Herst. eines hyperglykäm. Zustandes durch langsame intravenöse Injektion von hyperten. Glucoseisg. bestätigt. (C. r. soc. de biologie 90. 1288—89. Gand, Univ.) SPIEGEL.

Anneliese Wittgenstein und Bruno Mendel, *Die Veränderung der T-Zacke des Elektrokardiogramms während der Insulinwirkung.* (Klin. Wchschr. 3. 1119—21. Berlin, Univ.) FRANK.

James F. Weir, *Beobachtungen über den Einfluß von Pituitariaextract auf den Stoffwechsel bei Diabetes insipidus.* Es wurden Abnahme der Harnmenge, Zunahme von D. u. Δ des Harnes festgestellt. W. wird dabei in Blut oder Geweben zurückgehalten, in stärkerem Grade als Cl oder N. Die Speichelsekretion nimmt ab, der Durst verschwindet. Die Sekretionsschwelle der Niere für W. steigt an. (Arch. of internal med. 32. 617—34. 1923; Ber. ges. Physiol. 24. 348. 1924. Ref. LESSER.) SPIEGEL.

Marie Skarzynska, *Wirkung einiger Stoffe auf den arteriellen Druck und die Pankreassekretion.* Nach POPIELSKI wäre die Wrkg. des Secretins aus der Dünndarmschleimhaut auf die Pankreassekretion keine spezif., sondern mit derjenigen anderer Substanzen gleichzusetzen, die ein plötzliches Fallen des Blutdruckes herbeiführen u. das Blut ungerinnbar machen. Vf. zeigt nun durch Vergleich der Intensität dieser Wrkgg. einerseits, der Pankreassekretion andererseits, daß diese nicht von jenen bedingt sein kann. Extrakt der Dünndarmschleimhaut wirkt auf die Sekretion fast genau 3 mal so stark wie Histamin n. viel stärker als Spinat, Pepton u. Gastrin, während es nur geringeren Fall des Blutdrucks bewirkt als diese Stoffe. (C. r. soc. de biologie 90. 1476—78.) SPIEGEL.

Marie Skarzynska, *Über das Secretin als Agens der Pankreassekretion.* (Vgl. vorst. Ref.) Die von POPIELSKI angewandte Methode zur Gewinnung von Secretin (24—48 std. Extraktion bei Zimmertemp.) führt zu unwirksamen Extrakten. Vf. extrahiert die abgeschabte Schleimhaut 30 Min. mit der 4-fachen Menge $\frac{1}{10}$ -n. HCl u. kocht dann den Auszug. Dieser läßt sich durch absol. A. in 2 Fraktionen trennen, von denen eine lediglich die Pankreassekretion fördert, die andere lediglich den Blutdruck erniedrigt. Die Gerinnbarkeit des Blutes wird durch den Extrakt kaum beeinflußt. Schließlich konnte mit solchem Extrakt auch die Angabe POPIELSKIS, daß bei wiederholter Einspritzung der Effekt auf die Sekretion sich dauernd abschwäche, nicht bestätigt werden. (C. r. soc. de biologie 90. 1479—80. Warschau, Univ.) SPIEGEL.

E. Widmark und J. Tandberg, *Über die Bedingungen für die Akkumulation indifferenten Narkotica. Theoretische Berechnungen.* Jede kontinuierliche Zufuhr eines Stoffes resultiert in einer konstanten Menge im Organismus, die der in der

Zeiteinheit zugeführten Menge direkt, dem Eliminationskoeffizienten umgekehrt proportional ist. Über die weiteren Berechnungen vgl. das Original. (Biochem. Ztschr. 147. 358—69. Lund, Med.-chem. Inst.) WOLFF.

Yutaka Saito, *Narkoseversuche am ausgeschnittenen Uterus*. Die Grenzkonz. von Chloralhydrat, A., Hedonal, Veronal, Chlf. u. A., welche die Spontangebungen des ausgeschnittenen Meerschweinchenuterus u. seine Erregbarkeit durch Histamin, Hypophysenextrakt u. Pituglandol aufzuheben vermögen, werden um ein Vielfaches höher gefunden, als sie je im lebenden Organismus vorkommen können. Acetylen hat selbst unverd. keinen Einfluß. Steigerung der Acidität der Durchströmungsl. bis $pH = 4,5$ hebt Bewegung u. Erregbarkeit in der Regel nicht auf, auch Durchlüftung des Präparates mit CO_2 in Konz. von 1,5—33% wirkt nicht regelmäßig lähmend. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 41. 570—80. Königsberg i. Pr., Univ.) SPIEGEL.

Hans Solbach, *Die Ungefährlichkeit der Narzylentäubung*. (Vgl. GAUSZ u. WIELAND, Klin. Wchschr. 2. 113; C. 1923. III. 91.) Vf. betont vom klin. Standpunkte aus die Ungefährlichkeit u. Leistungsfähigkeit des *Narzylens* bei Narkosen. In der Würzburger Frauenklinik werden alle Untere u. Operationen in *Narzylentäubung* ausgeführt. (Münch. med. Wchschr. 71. 739—41. Würzburg, Univ.) FRK.

Frensdorf, *Über Eukodalismus*. Beim *Eukodal* können wie beim Morphium Gewöhnung u. bei Entziehung, schwere Intoxikationspsychosen auftreten. Warnung vor Ordination des *Eukodals* als Schlafmittel. (Münch. med. Wchschr. 71. 751—52. Göttingen, Provinzial-Pflegeanstalt.) FRANK.

G. di Macco und A. Fiumara, *Veränderungen der Unterscheidungs- und Akkommodationsreaktionszeit unter dem Einfluß von Cocain*. Bei an Cocain nicht gewöhnten Menschen verkürzt Cocain die Zeit der Unterscheidungsrk., während es die Akkommodation merklich hemmt. Die erste Wrkg. tritt sofort ein u. schon nach Gaben, die keine Einw. auf das Bewußtsein ausüben. Die Unterscheidungsrk. scheint also besonders leicht beeinflussbar u. vielleicht auch zum Studium anderer tox. Substanzen geeignet. (Arch. Farmacologia sperim. 37. 278—85. Palermo, Univ.) SPIEGEL.

S. La Mendola, *Antagonismus zwischen Sulfonyl, Trional, Veronal, Veronalnatrium, Luminalnatrium und Cocain*. Die genannten Schlafmittel der Sulfonyl- u. Veronalreihe wirken, 1 Stde. vorher verabreicht, antagonist. gegen die Cocainvergiftung. Trional ist wesentlich wirksamer als Sulfonyl, beide werden durch die Stoffe der Veronalreihe erheblich übertroffen, die schon in kleinen Mengen vollkommen schützen. Aber auch diese sind unwirksam, wenn sie erst nach Cocain, wenn auch sofort u. subcutan angewendet werden. (Arch. Farmacologia sperim. 37. 256—68. Palermo, Univ.) SPIEGEL.

Irvine H. Page, *Isoamyläthylbarbitursäure, ein Anaestheticum ohne Einfluß auf die Blutzuckerregulation*. Die gewünschte Einflußlosigkeit wurde bei Veronal, Isopropyläthylbarbitursäure, Urethan, Tertiärtrichloräthylalkohol vermischt, dagegen bei Isoamyläthylbarbitursäure gefunden. (Journ. of laborat. and clin. med. 9. 194—96. 1923. Indianapolis, ELI LILLY res. lab.; Ber. ges. Physiol. 24. 471. 1924. Ref. E. OPPENHEIMER.) SPIEGEL.

Gustav Endres, *Die Wirkung des Morphins auf das Atemzentrum und auf die Atmungsregulation*. Morphin lähmt die Funktion des Atemzentrums, wodurch bei mittleren Gaben ($\frac{1}{3}$ mg pro kg) die physikal.-chem. Atmungsregulation geändert wird. Die $[H^+]$ des Blutes wird erhöht, am stärksten in den ersten 2 Stdn. nach der Injektion. Während dieser Zeit wurde die CO_2 -Spannung stark erhöht, die CO_2 -Bindungsfähigkeit des Blutes nicht wesentlich verändert (zuweilen leicht erniedrigt). Einwandfrei für Eindickung des Blutes sprechende Befunde konnten während dieser Vorgänge nicht festgestellt werden. Sehr beträchtlich steigen die

Werte der alycolären CO₂-Spannung, die [H⁺] u. die NH₃-Zahl im Harn. Zur Zeit der stärksten Morphinwrkg. ist die Gesamt-N-Ausscheidung im Harn vermindert. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 41. 601—19. Greifswald, Med. Klin.) SPIEGEL.

S. M. Neuschloß, *Untersuchungen über den Wirkungsmechanismus der Diuretica*. Vf. berichtet über gemeinsam mit ELLINGER (vgl. Münch. med. Wchschr. 67. 1399; C. 1921. III. 187) begonnene, später von ihm allein fortgesetzte Unterss., deren Ergebnisse er, wie folgt, zusammenfaßt: 1. Im Laufe der Diurese durch Purinderivv. (Kaffein, Theophyllin), Strophanthin u. Harnstoff tritt eine Herabsetzung der spezif. Serumviscosität auf. Gleichzeitig kommt es zu einer Eindickung des Blutes durch Wasserabgabe. — 2. Hg-Verbb. (HgCl₂ u. Novasurol) u. Schilddrüsenpräparate haben entgegengesetzte Wrkg. Sie erhöhen die Serumviscosität u. führen Hydrämie herbei. — 3. Kaffein u. Novasurol, gleichzeitig verabreicht, heben ihre diuret. Wrkgg. gegenseitig auf. — 4. Während der Diurese durch K-Acetat können charakterist. Veränderungen in der spezif. Serumviscosität nicht beobachtet werden. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 41. 664—80. Buenos Aires) SPIEGEL.

K. Klindert, *Über die Behandlung der Gonorrhoe mit Reargon*. Klin. Bericht. Mit Reargon lassen sich sehr gut Abortivkuren durchführen, das Präparat zeigt aber, abgesehen von seiner reiz- u. schmerzlosen Anwendungsart, kein derartiges Verh., daß ihm eine therapeut. Sonderstellung gegenüber anderen Ag-Präparaten einzuräumen ist. (Wien. klin. Wchschr. 37. 622—24. Wien, Univ.) FRANK.

E. Mangold und N. Kitamura, *Über die Lösung des Fibrins und die Hemmung der Blutgerinnung durch Nicotin*. Ultramikroskop. Unterss. ergaben folgendes: Zusatz von Nicotin oder dessen Tartrat, Chlorhydrat oder Salicylat in Pulver oder konz. Lsg. in 0,9%ig. NaCl-Lsg. zu Plasma aus zentrifugiertem Blute (Kaninchen, Meerschweinchen) nach B. des Fibrinnetzwerkes bewirkt Fibrinolyse. Erfolgt der Zusatz vor dem Zentrifugieren, so bedingt er in höheren Konz. Verlangsamung u. selbst Verhinderung der Gerinnung, ferner Veränderung der typ. Formen der Fibrinbildung, die dann z. B. auch im Kaninchenplasma in einer sonst nur in demjenigen des Meerschweinchens zu beobachtenden Form erfolgt oder in beiden als diffuses Gel ohne Fibrinadeln. Am stärksten wirken Nicotin u. sein Tartrat, am schwächsten Salicylat. (Biochem. Ztschr. 147. 1—6. Freiburg i. Br., Univ. Berlin, Landwirtschaftl. Hochsch.) SPIEGEL.

Emile Lenz, *Beobachtungen am „Colon“-Bauchfenster der Katze*. I. Normale Darmbewegungen und Wirkung von Anthrachinonabfuhrmitteln auf die Peristaltik. Ausführliche Beschreibung der mittels der angedeuteten Methode am n. Tiere zu beobachtenden Erscheinungen. Deren Beeinflussung durch Abfuhrmittel zeigt sich in folgendem: *Sennainfus*, kalt filtriert, hat 4 Wirkungsperioden; 1½ Stdn. nach Eingabe vom Magen aus reflektor. Förderung der anal gerichteten Colonperistaltik, von 1½—2½ Stdn. an, sofort nach Übertritt ins Coecum, erhebliche Steigerung der anal gerichteten peristalt. Wellen, Auftreten anal fortschreitender Kontraktionsringe, Hemmung der Retentionsbewegungen; nach 2½—5½ Stdn. durch direkte Reizung der Darmschleimhaut große röhrenförmige peristalt. Bewegungen mit wiederholten Defäkationen, dazwischen vorübergehende Ruhepausen, keine Retentionsbewegungen; nach Entleerung der Senna Immobilisierung des Colons. Auch der Dünndarm zeigt, während er Senna enthält, röhrenförmige Kontraktionen. — *Sennatin*, wss. harzfreier Extrakt, wirkt sehr ähnlich mit geringerer Beeinflussung des Dünndarms, wohl infolge größerer Freiheit von Harzen. — *Frangulaemodin* erstreckt seine Wrkg. auf 2 Tage, steigert reflektor. vom Magen aus die Colonbewegungen, besonders die Antiperistaltik, auch nach Eintritt in das Coecum noch allgemein jene Bewegungen mit Einschluß der Retentionsbewegungen, erst am 2. Tage tritt die Steigerung der anal gerichteten, zu Defäkationen führenden Bewegungen in den Vordergrund, wobei aber auch die Retentionsbewegungen nicht gehemmt werden.

Am Dünndarm Steigerung der Tätigkeit mit Neigung zu Tonus u. Spasmen, aber geringer als bei Senna. — *Anthrapurpurin* hat keine reflektor. Fernwrkg., steigert die Antiperistaltik, nur wenig die anal gerichteten Bewegungen ohne Beeinflussung des Dünndarms. Seine Abführwrkg. beruht wahrscheinlich auf Steigerung der Sekretion. — Ähnlich wie Senna wirkt *Pilocarpin* lähmend auf die Retentionsbewegungen u. steigend auf die anal gerichteten, aber unregelmäßiger u. unkoordiniert, unter Reizung u. Vergiftung des Koordinationsmechanismus für die physiol. Bewegungen, die durch Senna gesteigert werden. — Auch als Einlauf wirken die Anthrachinonderiv. analog wie vom Magen aus. Sie bewirken keine Sekretionssteigerung, aber leichte Hyperämie der Schleimhaut. (Arch. internat. de pharmacod. et de thérapie 28. 75—157. 1923. Bern, Univ.; Ber. ges. Physiol. 24. 459—62. 1924. Ref. FROMHEEZ.)

SPIEGEL.

J. Jadassohn, *Zur Stovarsolfrage*. Trotz des evidenten Effektes, den Vf. mit *Stovarsol* (Vgl. Ann. Inst. Pasteur. 37. 551; C. 1923. III. 1052) auf Spirochäten in frisch syphilit. Läsionen erzielt hat, wird zur Zeit vor der allgemeinen Anwendung des Präparates als internes Prophylaktikum gegenluet. Infektionen gewarnt. Die Ergebnisse der weiteren, anscheinend aussichtsreichen Verss. sind abzuwarten; bis dahin sollten die bisherigen, bewährten äußerlichen Schutzmaßregeln in größtem Umfange verwendet werden. (Klin. Wchschr. 3. 1221—22. Breslau, Univ.)

FRANK.

J. L. Kritschewsky und A. M. Brussin, *Von der Wirkung hypertoxischer Dosen Salvarsan auf salvarsanfeste Trypanosomenrassen in Verbindung mit der Frage von der Pathogenese der Schlafkrankheit und der Parasymphilis*. Vf. haben bereits früher gezeigt, daß Salvarsan in saurer Lsg. für Mäuse die größte Organotropie hat, daß so erheblich größere Dosen subcutan vertragen werden, daß die Parasitotropie aber darunter nicht leidet. Es hat sich nun gezeigt, daß auf diese Weise auch salvarsanfeste Trypanosomen durch die so verwendbaren „hypertox.“ Dosen vernichtet werden können u. auch da, wo dieser Erfolg nicht erreicht wird, viel häufiger Remissionen u. von längerer Dauer eintreten als bei Behandlung mit alkal. Lsgg. — Die Erfolglosigkeit medikamentöser Behandlung der Schlafkrankheit u. die Entstehung der Parasymphilis wird auf B. arzneifester Trypanosomen- u. Spirochätenrassen zurückgeführt. Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, daß auch bei der menschlichen Therapie die gebräuchlichen Salvarsandosens ähnlich wie bei Mäusen gesteigert werden könnten. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie 39. 513—49. Moskau, Reichs-Med. Hochsch.; Lab. des Reichs-Anilin-trustes.)

SPIEGEL.

Attilio Busacca, *Über einige Untersuchungen über das für die antisymphilitische Behandlung empfohlene Doppelcyanid von Quecksilber und Hexamethylentetramin*. Es handelt sich um das von DOURIS u. BEYTOUT (Bull. Sciences Pharmacol. 30. 76; C. 1923. II. 1010) empfohlene Präparat. Parenterale Injektionen sind schmerzhaft u. erzeugen örtliche Entzündung. Man muß daher zur intravenösen Anwendung Zuflucht nehmen. Die Toxizität (für Frösche) ist gegenüber Hg(CN)₂ vermindert. Im übrigen verhalten sich beide pharmakolog. gleichartig. (Arch. Farmacologia sperim. 37. 186—92. 193—220. Rom, Univ.)

SPIEGEL.

H. Bohnenkamp und F. Hildebrandt, *Die Herzwirkung des Sparteins*. II. Mitteilung: *Elektrokardiographische Untersuchungen am Meerschweinchen*. (I. vgl. Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 101. 136; C. 1924. I. 2892.) Spartein verlangsamt die Überleitung vom Vorhof zur Kammer u. verzögert die n. Sinusantriebe, ohne die Automatie der Kammer bei völliger Blockierung des Atrioventrikularknotens zu beeinträchtigen. Seine Anwendung wäre grundsätzlich bei Irregularitäten, also wie die von *Chinidin*, angezeigt. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 102. 244—49. Heidelberg, Univ.)

WOLFF.

I. A. Wijsenbeek, *Physiologie und Pharmakologie der Gebärmutterbewegungen. (Untersuchungen an Bauchfensterkaninchen.)* Die von KATSCH u. BORCHERS beschriebene Methode gestattet das Verh. des Uterus im lebenden Tiere ohne Störungen durch recente Narkose u. chirurg. Eingriffe zu beobachten. Die damit angestellten Unterss. ergaben: *Extr. secalis corn. liq.*, *Tenosin* u. *Ergotin* vermehren u. verstärken am nichtschwangeren u. puerperalen Uterus manchmal die peristalt. Kontraktionen, zuweilen mit vorhergehendem Tetanus; manchmal läßt sich keine Wrkg. feststellen, niemals in irgendeinem Stadium der Schwangerschaft. Dagegen übt *Pituitrin* schon in sehr kleinen Gaben u. in allen Stadien einen derartigen Einfluß, stets mit vorheriger tetan. Kontraktion, aus. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 41. 493 bis 515. Amsterdam, Univ.) SPIEGEL.

Paul Michon, *Über die paradoxe Wirkungsphase des Atropins beim Menschen.* Bei nüchternen Personen bewirkten Atropin u. *Hyoseyamin* unter 15 Fällen 10mal Verlangsamung des Herzschlages, im allgemeinen leichtes Fallen des Blutdruckes, dabei 2mal Atmungsarrhythmie; in 3 Fällen keine merkliche Rk.; in 2 Fällen (mit *Hyoseyamin*) nur anfängliche Beschleunigung. (C. r. soc. de biologie 90. 1426 bis 1427.) SPIEGEL.

Cl. Gantier, *Kaffein und mydriatische Wirkung des Adrenalins in vivo.* Die Angabe von BORBERG, daß Kaffein 1:1000 die Pupille des ausgeschnittenen Froschauges erweitert, wird bestätigt; bei 1:100 ist diese Wrkg. viel deutlicher. In vivo, dem Frosche in tox. u. selbst tödlicher Dosis injiziert, ruft es dagegen keine erkennbare Mydriasis hervor, u. das ausgeschnittene Auge des eo vergifteten Tieres zieht sich am Lichte zusammen, wenn auch etwas weniger als dasjenige eines n. Tieres. Die gleiche Dosis Kaffein hindert in vivo nicht die mydriat. Wrkg. einer 80fach geringeren Dosis Adrenalin, die starke Mydriasis bleibt dann auch nach Ausschneidung des Auges u. Einw. des Lichtes erhalten. (C. r. soc. de biologie 90. 1251—52. Lyon.) SPIEGEL.

U. Sammartino, *Beitrag zum Wirkungsmechanismus der Verletzung des 4. Ventrikels.* Der Zuckerstich führt beim Kaninchen im Gegensatz zur Adrenalininjektion nur zu einer relativen Acidosis. Die *Milchsäure in der Leber* ist vermehrt wie nach Adrenalin, aber in geringerem Grade. (Arch. Pharmacologia sperim. 37. 231—240. 241—54. Rom, Univ. Wien, Univ.) SPIEGEL.

Ernst Schwab und A. Zwicker, *Über Corydalon und sein Anwendungsgebiet.* Vf. berichten über gute Erfolge mit *Corydalon*, einem Kombinationspräparat aus Phenacetin, Coffein-Natriumbenzoat u. Extract. Belladonnae (Herst. GOEDECKE u. Co., Berlin.) bei Herzneurosen u. Angina pectoris. (Therapie d. Gegenwart 65 250—52. Frankfurt a. M., Hospit. z. heiligen Geist.) FRANK.

Eugen Körner, *Klinische Erfahrungen mit Scillaren.* Scillaren bewährte sich als Herzmittel sowohl intravenös als auch in Tabletten. Die Wrkg. entspricht ungefähr der des Strophanthins. (Klin. Wechschr. 3. 1072—75. Würzburg, Univ.) FRANK.

Alfred Alker, *Über Scillaren.* Klin. Bericht über die Wrkg. von Scillaren. (Therapie d. Gegenwart 65. 286—88. Erfurt, Kathol. Krankenh.) FRANK.

Hellmuth Deist, *Sufrogel-Heyden bei der Behandlung von Gelenkerkrankungen und von Asthma bronchiale.* Mit intramuskulären Injektionen von *Sufrogel-Heyden*, einer 3%,ig. Suspension von S in Gelatine, erzielte Vf. gute Resultate bei Gelenkerkrankungen u. Asthma bronchiale. (Therapie d. Gegenwart 65. 285—86. Stuttgart, Katharinenhospit.) FRANK.

Hildegard Canon, *Catamin.* Das *Catamin* (vgl. Münch. med. Wechschr. 69. 270; C. 1922. I. 1053) bewährte sich als schnelles u. sicheres Krätzemittel. (Therapie d. Gegenwart 65. 288. Berlin, Polizeipräsidium.) FRANK.

Fritz Lasch, *Zur Toxikologie neuartiger Jod-Metallpräparate. (Andriole.)* Bericht über Tier- u. klin. Verss. mit *Andriolen*. Diese sind nach Angaben des Er-

finders, TRUTWIN, Präparate, die J in 3facher Form: gebunden, frei u. nasierend enthalten sollen. An dieses J sind verschiedene Metalle, wie As, Pb, U, Hg, Bi gebunden. Sie sind in W. l. und gestatten intravenöse Einverleibung des Bi. Die Verss. wurden ausgeführt mit Bi-Lsgg. für Magenspülungen u. Injektionen sowie mit Andriol-Bi- u. Andriol-U-Salben. (Wien. med. Wchschr. 74. 1311—18. Wien, Univ.) FRANK.

P. Remlinger und P. Bel, *Unwirksamkeit des Urotropins als Vorbeuge- oder Heilmittel der Wut.* (C. r. soc. de biologie 90. 1312. Tanger, Inst. PASTEUR.) SP.

Braun, *Tutocain, ein neues Mittel zur örtlichen Betäubung.* (Vgl. SCHULEMANN, S. 78.) Bei Einspritzungsbetäubung kann Tutocain mit gleichem Erfolge das Novocain ersetzen. Es soll in $\frac{1}{4}$ der für letzteres üblichen Konz. benutzt werden. (Klin. Wchschr. 3. 730—31. Zwickau.) SPIEGEL.

Georg Bledel, *Über Tutocain in der Rhino-Laryngologie.* Bericht über Tutocain, das in der rhinol.-laryngol. Praxis das Cocain zum großen Teil ersetzen kann. (Münch. med. Wchschr. 71. 787. Erlangen, Univ.) FRANK.

R. Arima, K. Aoyama und J. Ohnawa, *Über ein neues spezifisches Tuberkulose-schutz- und Heilmittel. Untersuchungen über die Tuberkuloseimmunität.* Vff. befreien die Tuberkelbacillen von ihren Fetten u. Lipoiden, die das Hauptimmunitätsbinderis bei der Tuberkulose sind, durch Zusatz von Saponin u. einer Lipase zum Nährboden. Die auf diese Weise fett- u. lipoidbefreiten Tuberkelbacillen können durch einfache Rückimpfung auf Glycerinagar wieder in gewöhnliche Tuberkelbacillen verwandelt werden. Mit dem aus der Saponinkultur in Form einer Emulsion gewonnenen Impfstoff, in Japan „AO“ genannt, immunisator. vorbehandelte Kaninchen u. Meerschweinchen erwiesen sich gegen eine progressive Infektion hochgradig, oft sogar vollständig geschützt. Die klin. Ergebnisse am Menschen bestätigen die im Tiervers. gefundenen Resultate, das Hauptanwendungsgebiet dürfte die prophylakt. Immunität sein. Bezgl. der therapeut. Verwertbarkeit ist das Indikationsgebiet des „AO“ begrenzt, es ist von großem Wert bei latenten Formen, bei beginnender Organtuberkulose, aber nicht bei fortgeschrittenen Stadien der Lungentuberkulose. (Dtsch. med. Wchschr. 50. 668. Osaka, Japan, Lungenheilstätte.) FRANK.

E. Toennissen, *Die spezifische Erkennung und Behandlung der Tuberkulose mit einem aus Tuberkelbacillen gewonnenen Eiweißkörper (Tebeptin).* Klin. Bericht über die Wrkg. des Tebeptin (Herst. R. GRAF & Co., Nürnberg.). (Dtsch. med. Wchschr. 50. 665—66. Erlangen, Univ.) FRANK.

L. Löhner, *Zur Kenntnis der oligodynamischen Metallgiftwirkungen auf die lebendige Substanz.* II. Mitteilung. *Über den Einfluß der Wasserkupferung auf Hämocyanintiere.* (I. vgl. LÖHNER u. MARKOVITS, PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 195. 417; C. 1923. I. 1376.) Die untersuchten Süßwasserpulmonaten Physa fontinalis u. Lymnaea peregra erwiesen sich gegen Cu ebenso empfindlich, gegen Fe ebenso indifferent wie Hämoglobintiere. Ein gegensätzliches Verh. dieser u. der Hämocyanintiere besteht also nicht. Werden die Tiere, nachdem die Vergiftungserscheinungen den Höhepunkt erreicht haben, in reines W. gebracht, so bleiben sie am Leben u. erholen sich langsam, wobei die Entgiftungszeit die Vergiftungszeit um ein Vielfaches übertrifft. Die volle Leistungsfähigkeit der einzelnen Teile kehrt in umgekehrter Reihenfolge ihrer vorherigen Ausschaltung wieder. Einfluß der Individuenzahl auf die Entgiftung schwächster Giftlsgg. ist auch hier festzustellen u. kommt dadurch zustande, daß die lebendige Substanz selbst durch Oberflächenadsorption u. elektives Aufnahmevermögen, ferner durch Ab- u. Ausscheidungen Gift bindet. Der Laich der Pulmonaten ist gegen gekupfertes W. sehr widerstandsfähig, was durch die mächtigen, die Diffusion des Cu erschwerenden Gallerthüllen erklärt wird. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 203. 524—32. Graz, Univ.) SPIEGEL.

Karl Kibkalt und Franz Schütz, Tuberkulose und Bleivergiftung. Es wurde der Einfluß einer chron. Pb-Vergiftung auf die Tuberkulose studiert. Als Versuchstiere dienten Kaninchen. Das Pb wurde als Nitrat subcutan u. intravenös injiziert. Es gelang nicht, eine Disposition zur Tuberkulose durch Pb-Vergiftung zu erzeugen. (Dtsch. med. Wchschr. 50. 678. Kiel, Univ.) FRANK.

Wilhelm Vaubel, Bildung von Zinnwasserstoff bei Verwendung angerosteter Weißblechgefäße. (Vgl. JELLNER, Chem.-Ztg. 48. 205; C. 1924. I. 2796.) Vf. macht für die Vergiftung den Zinnwasserstoff verantwortlich, der aus angerostetem Weißblech mit Essigsäure entsteht. (Chem.-Ztg. 48. 351. Darmstadt.) JUNG.

O. Roth, Über einige Fälle von Methylchloridvergiftung. CH_3Cl wirkt ähnlich dem CHCl_3 beim Menschen als Gas krampferregend u. vorwiegend narkot., aber langsamer u. andauernder. Die Ausscheidung, wahrscheinlich hauptsächlich durch die Lungen erfolgend, kann sehr langsam vor sich gehen. (Rev. suisse des acad. du travail 17. 169—79. 1923. Winterthur, Kantonspit.; Ber. ges. Physiol. 24. 409. 1924 Ref. JACOBY.) SPIEGEL.

D. M. Lawrow, Zur Frage des Gehalts an Phosphatiden bei Rana temporaria unter dem Einfluß von äußeren Einwirkungen und Vergiftungen. II. (I. vgl. Biochem. Ztschr. 62. 446; C. 1914. II. 57.) Wie im früheren Vers. zeigte sich auch in einem neuen, bei dem die Tiere über 15 Monate hungerten, Abnahme des P-Gehaltes der Phosphatide, u. zwar in stärkerem Grade, als dem Verluste an Trockensubstanz des Organismus entspricht. Chron. Vergiftung mit A. führte zu weiterer erheblicher Abnahme. (Biochem. Ztschr. 147. 70—73. Odessa, Med. Inst.) SPIEGEL.

M. Perrin, P. Dombroy und M. Vlaïcovitch, Die experimentelle Giftigkeit des Lauches (Allium sativum). (Vgl. DOMBRAY u. VLAÏCOVITCH, S. 683.) Das Coirresche Präparat wurde an Kaninchen, Fröschen u. Fischen geprüft. Es zeigte sich bei allen Tierarten anfangs Betäubung, dann Erregung, darauf ein Stadium der Atmungsstörungen, eine weitere sehr kurze Erregungsperiode, schließlich Atmungsstillstand. Die tox. Dosis für 1 kg Kaninchen entspricht 8,5 cem des Mittels, entsprechend 0,765 cem Alliumessenz. Entsprechende Lsgg. von A. sind wirkungslos. (C. r. soc. de biologie 90. 1431—32. Nancy, Fac. de méd.) SPIEGEL.

F. Pharmazie, Desinfektion.

A. Schamelhout, Über die Lücken der Pharmakopöen. Gewisse Pharmakopöen enthalten Lücken, vor allem bei den Reagenzien für ärztliche Unterss., den Gegengiften, den Tabellen der At.-Geww. u. Mol.-Geww., den chem. Formeln, den Tabellen der D. D. von Fl. bei verschiedenen Temp., den vegetabil. Arzneimitteln usw. (Journ. Pharm. de Belgique 6. 357—60. 373—78. 393—95.) DIETZE.

H. Bordorf, Über die neue niederländische Pharmakopöe. Die demnächst erscheinende neue niederländ. Pharmakopöe hat viele prakt. Anordnungen getroffen, vor allem bezüglich der Zusammenstellung der Identitätsrkk. u. der Prüfungsverff., sowie der genauen Angabe der noch erlaubten Verunreinigungen. (Schweiz. Apoth.-Ztg. 62. 249—51. 265—66.) DIETZE.

A. J. van Laren, Arzneimittelsüchtung als Gegenstand von allgemeinem Interesse und die Bedeutung wissenschaftlicher Belehrung als deren Nutzen. Besprochen werden Vorteile u. Schwierigkeiten bei der Züchtung von Primula elatior, P. officinalis, Hydrastis, Gentiana, Capsella Bursa pastoris, Rheum palmatum, Rh. officinale, Atropa Belladonna (Hinweis auf Verss. J. RIPPERTS, der durch Lichtentziehung den Alkaloidgehalt in Blättern u. Stengeln wesentlich steigern konnte), Stramonium, Hydrastis, Chenopodium ambrosioides (Abb. im Original), Artemisia

Cina (Abb. im Original), *Gentiana lutea*, *Chrysanthemum cinerariaefolium*. (Pharm. Weekblad 61. 578—96.) GROSZFELD.

W. C. de Graaff, *Aloe und Aloekultur auf den niederländisch-westindischen Inseln und über einige andere pflanzlichen Abführmittel*. Besprochen werden außer der Kultur von *Aloe vera*, Gewinnung u. Eindampfen des Saftes nach noch sehr primitiven Verff. (Abb. im Original): *Rhamnus Frangula*, *Rh. Purshiana DC.*, *Rheum palmatum* u. *Rh. officinale*. (Pharm. Weekblad 61. 596—604.) GROSZFELD.

Fred. Oudschans Dentz, *Curacao-Aloe*. Als Ergänzung zu den Ausführungen von GOUDSWAARD (Pharm. Weekblad 61. 302; C. 1924. I. 2448.) Veröffentlichung eines Briefwechsels aus dem Jahre 1846 zwischen dem Utrechter Hochschullehrer G. J. MULDER u. dem Kolonialministerium über Herst. eines Farbstoffes aus *Aloe* (sog. Chrysammin) durch Behandeln mit HNO_3 u. dessen Handelswert. (Pharm. Weekblad 61. 626—37. Paramaribo, Militair Hospitaal.) GROSZFELD.

P. J. Hanzlik und W. O. French, *Die Pharmakologie von Phoradendron flavescens (amerikanische Mistel)*. Amerikan. Mistel enthält vermutlich Cholin oder cholinähnliche Prodd., die verantwortlich für den anfänglichen Fall des Blutdrucks bei der intravenösen Anwendung sind, u. Tyramin oder tyraminähnliche Verbb., die mit der Druckwrkg. zusammenhängen. Doch scheint das Fluidextrakt stärkere Druckwrkg. auszuüben als Tyramin. Zur therapeut. Anwendung eignen sich Fälle von Schläffheit des Uterus, von Nachgeburtsblutung bei der Geburtshilfe u. vielleicht zur Erhöhung des Blutdrucks bei Hypotonie. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 23. 269—306. San Francisco, Stanford Univ.) DIETZE.

L. Rosenthaler, *Variationsstatistik als Hilfswissenschaft der Pharmakognosie* (13. Mitteilung): *Der Ölgehalt von Ricinusukernen*. (12. vgl. Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 33. 255; C. 1924. I. 2447.) Nach TSCHIRCH enthalten die Kerne der Ricinussamen 45,5—64,5, nach ZÖRNIG die Samen 50—70% Öl. Die Unters. des Vf. betraf je 100 Samenkerne von 2 verschiedenen Handelsorten; Extraktion mit Ae. Niederster Wert (I.) 49,3, (II.) 49,6, Mittelwert (I.) 68,4, (II.) 69,7, Höchstwert (I.) 85,6, (II.) 84,6%, Bei I. liegen 78% der Samenkerne, bei II. 65% zwischen den Werten 64 u. 72. bezw. 66 u. 74%. (Arch. der Pharm. 262. 25. Bern.) DIETZE.

L. Rosenthaler, *Variationsstatistik als Hilfswissenschaft der Pharmakognosie*. 14. Mitteilung): *Der Ölgehalt von Arachissamen*. (13. vgl. vorst. Ref.) Nach TSCHIRCH enthalten Erdnüsse 43—45% Öl, doch schwankt der Ölgehalt je nach Herkunft der Samen; trop. enthalten bis 55, subtrop. oft nur 20%. Die Unters. des Vf. betraf 102 Samen; Mittelwert 46,8, niederster Wert 25,4, Höchstwert 56,1%. Sind in einer Frucht die Samen ungleich schwer, so besitzt in der Regel der schwerste Samen den höheren Ölgehalt; dagegen läßt sich nicht sagen, daß die beiden Samen einer Frucht ungefähr gleichen Ölgehalt besitzen. (Arch. der Pharm. 262. 26—27. Bern.) DIETZE.

Ludwig Kroeber, *Studienergebnisse einer Reihe von Fluidextrakten aus heimischen Arzneipflanzen*. (Vgl. Pharm. Zentralhalle 65. 143; C. 1924. I. 2446.) *Extractum florum Sambuci nigrae fluidum* (Holunderblüten-Fluidextrakt). Verdrängungsfl. 3 Teile A., 7 Teile W. D.¹⁰ 1,100; Extrakt 25,68%, Asche 4,78%. Klar, dunkelrotbraun; Geruch stark aromatisch, spezif., Geschmack zunächst aromatisch, süßlich-salzig, herb-bitterlich, später kratzend. Mit W. Trübung, grobkörniger Nd., l. in NaOH, unl. in HCl. Mit A. starke Trübung, u. öligschmieriger, in W. und NaOH unter starker Schaumb. mit dunkelrotbrauner Farbe in Lsg. gehende Abscheidung. Mit FeCl₃ schmutziggelblichgrün, mit Gerbsäure, MAYERS Reagens u. Lugol-Lsg. Trübungen, später Ndd. Mit FERLINGScher Lsg. tiefgrün, beim Erwärmen Red. — Holunderblüten enthalten Saponinstoffe u. 0,025% äth. Öl, ferner Baldrian-, Äpfel- u. Weinsäure, Cholin, Gerbstoff, Harze, Zucker. (Pharm. Zentralhalle 65. 303—5. München-Schwabing.) DIETZE.

A. Goris und M. Métin, Die Verringerung des Filicingehaltes von Farnkraut-extrakten. Bei dem Vergleich des Filicingehaltes von Extrakten, die vor 12 Jahren untersucht worden waren u. jetzt einen harten, weißlichen Bodensatz ausgeschieden hatten, zeigte sich ein bedeutender Rückgang von 14,57—21,15% auf 5,70—17,70%, bezw. ein Verlust von 16,30—62,20%. Der weißliche Nd. bestand nicht aus Filicin. (Bull. Sciences Pharmacol. 31. 257—58.) DIETZE.

M. Masoré und A. Ingé, Über die Darstellung und den Gehalt von festem Hydrastisextrakt. Die 9. Unterkommission des Codex schlägt vor, das feste Hydrastisextrakt mit 70%ig. A. darzustellen u. 9—10% Hydrastin zu verlangen. Die Vff. weisen auf die Unmöglichkeit bezw. Schwierigkeiten dieser Forderungen hin. Wenn man ein hydrastinreicheres Extrakt erhalten will, genügt es nicht, die Stärke des verwendeten A. zu ändern, man muß auch das Verf. zur Darst. derart modifizieren, daß man ohne Filtration die erhaltenen Fil. oder das offizinelle Fluidextrakt zum festen Extrakt eindampft. Selbst nach diesem Verf. wird man nur ausnahmsweise 9—10% Hydrastin finden. (Bull. Sciences Pharmacol. 31. 259—64.) DIETZE.

Jasu Nagai, Untersuchung eines Hefepreparates (Fleischextraktersatz). Dr. SCHÖNES Nähreextrakt, Marke LÖWE, wird in der Weise hergestellt, daß durch Plasmolyse der Inhalt der Hefezellen freigelegt u. der Zellsaft bis auf 60% W. eingedampft wird derart, daß Vitamine u. Enzyme tunlichst erhalten bleiben. Das Hefextrakt kommt in seiner chem. Zus. LIEBIGS Fleischextrakt nahe; im Geschmack ist es diesem überlegen. (Pharm. Zentralhalle 65. 314—15. Dresden, Techn. Hochschule.) DIETZE.

Hermann Kunz-Krause, Über ein geschöntes Paraffinum liquidum flavum (gelbes Vaselineöl). Eine mit Vaselineöl angefertigte Zinkpaste nahm nach kurzer Zeit eine von der Oberfläche nach dem Innern fortschreitende Rosafärbung an. Das verwendete Vaselineöl erwies sich als mit Methylorange gefärbt. Empfohlen wird folgende Prüfungsvorschrift zur Aufnahme in das „Ergänzungsbuch zum D. A. B.“: „Werden je 5—10 cem gelbes Vaselineöl mit dem gleichen Vol. A. (90%) bezw. verd. HCl durchgeschüttelt, so darf die auf dem Öle sich abscheidende alkoh. Fl. keine Gelbfärbung, die unter dem Öle sich ansammelnde wss. Fl. keine Rotfärbung zeigen, u. die von der Ölschicht abgetrennte alkoh. Fl. darf durch HCl weder gerötet noch sonst irgendwie gefärbt werden“. — Oder: „Absol. A. darf nach dem Schütteln mit Vaselineöl blaues Lackmuspapier nicht röten, auch selbst keine Gelbfärbung zeigen u. auch durch verd. HCl nicht gefärbt, insbesondere nicht gerötet werden (Tropaeolinfarbstoff)“. (Arch. d. Pharm. 262. 41—47. Dresden, Tierärztl. Hochschule.) DIETZE.

Aug. Chevalier, Der Ursprung der Benzoe aus Indochina. Im fernen Osten gibt es drei, botan. unterschiedene Arten, die Benzoe erzeugen. 1. den Styrax Benzoe Dryand auf Java, Sumatra, Malakka, Sumatrabenzoe genannt, mit 13 bis 18% freier Benzoessäure u. 70—80% Harz. — 2. den Styrax Tonkinense Pierre, beschränkt auf die Gebirgsgegend im Osten des Mekong (Laos, Tonking, wo die Eingeborenen den Baum Bôdé nennen); er wird dort nicht kultiviert. Das Erzeugnis ist die Siambenzoe, mit 19,8% Benzoessäure, davon nur sehr wenig frei; 80% Harz, 1,5% Vanillin. — 3. den Styrax Benzoides Craib. Er wird auch in Siam gewonnen, aber gleich an Ort u. Stelle verbraucht u. nicht in den Handel gebracht. Die einzelnen Arten werden eingehend besprochen. (La Parfumerie moderne 17. 75—78.) RÜHLE.

I. Herzog, Der Arzneimittelverkehr des Jahres 1923. Zusammenfassender Bericht, auch über die wichtigsten neuen Mittel, z. B. Insulin. (Arch. d. Pharm. 262. 53—69. Berlin.) DIETZE.

Aufrecht, Untersuchung neuerer Arzneimittel, Desinfektionsmittel und Mittel zur Krankenpflege. Rheumavalin von G. POBL, Gelsenkirchen, Menthol, Salicylsäure-

methylester, Senföl, Capsicum u. überfetteter Seifencreme. — *Hühneraugendoktor* „*Alldahin*“, Salicylsäure, Hammel- oder Rindertalg u. Ceresin. — *Menscestropfen* Marke „*Debuco*“, ein geringe Mengen A. enthaltendes Destillat von Gewürzen. — *Calcaona*, von der chem. Fabrik Marienfelde G. m. b. H., ein Kakaopulver mit kolloid bezw. organ. gebundenem CaCl_2 . Zus.: 9,74% W., 21,48% N-Substanz, 15,2% Fett, 17,55% Stärke (Kakaostärke), 21,42% sonstige N-freie Extraktstoffe, 5,27% Rohfaser, 9,34% Asche, darin 4,53% CaCl_2 , 0,84% in HCl unl. — *Sedacao*, von derselben Fabrik, enthält 12,04% Asche u. 6,10% Br., — *Sodersin*, schwach alkal. Fl. mit geringem Trockenrückstand aus Chloriden, CaCO_3 u. Alkalicarbonat mit Spuren Fe_2O_3 u. MgO ; spezif. wirksame Bestandteile konnten nicht festgestellt werden. (Pharm. Ztg. 68. 205—6. 1923. Berlin.) DIETZE.

H. Mentzel, *Neue Arzneimittel, Spezialitäten und Vorschriften. Antiosteophytol*, Tinct. Cantbarid., KJ u. HgCl_2 , gegen Gallen, Spat u. Schale. — *Aromatische Augenbadtableten* nach R. DE CRIGNIS, Na-Formiat, Dikarbonate u. Chloride der Alkalimetalle, Sal sedativum Hombergii, Tinct. Croci, Ol. Lavandulae. — *Bismosalvan*, Jodchininwismut. — *Calxyl*, Wurzelfüllmittel aus $\text{Ca}(\text{OH})_2$ u. KMnO_4 . — *Crotonidrast*, wirksame Bestandteile des Crotonöles, in W. l., die Wrkg. wird erst durch die Säure des Magens u. die Ausscheidung der Pankreasdrüse hervorgerufen. — *Dentamo-Dentin-Anaestheticum*, Pulver ist präpariertes ZnO , Paste Eugenolum formaldehydatum; aus beiden entsteht ein Zahnverschlußkitt. — *Dentamozahnpulver* nach VIGGO ANDRESEN, Acid. tartar., Calc. phosph. praec., -carbon., Magnes. carbon., NaCl, NaHCO_3 , Geruchs- u. Geschmacksstoffe. — *Formidrast. liquid.*, HCHO-Seifenlsg. — *Formidrast. melle*, HCHO-Seife, halbfest. — *Grifonal*, Malzbonbons mit SiO_2 -Ca-Lactat u. saures Na-Phosphat. — *Hämotropin* nach E. KISCH, bei Ernährungsstörungen, Tuberkulose. — *Hydronoval*, 10%ig, Hg-Salicylat-Öl-Einspritzung. — *Jokanvasol*, J, KJ, Ichthyol, Campher, Eucalyptusöl u. Vasoliment. — *Matussem*, Immuserum gegen Krebs. — *Mesuroil*, 20%ig, Olivenölemulsion von bas. Bi-Salz des Bioxybenzoesäuremonomethyläthers mit 55% Bi; 1 cem = 0,11% Bi; gegen Lues. — *Milanol Injektion u. Milanolöl*, Schüttel emulsion mit 0,06 g Bi in 1 cem, für Erwachsene, bezw. Öllsg. mit 0,02 g Bi in 1 cem für Kinder; Milanol ist trichlorbutylmalonsaures Bi (ATHENSTAEDT u. REDEKER, Hemelingen). — *Pantarei*, Abführtableten aus Früchten, Pflanzenstoffen usw. — *Parenchymatol*, „kombiniertes Rivanolpräparat“, grüne, sterile Fl. in 2 Stärken, Tierheilmittel bei Euterentzündungen. — *Roboran*, Plätzchen mit Lecithin, Chinarinde, organ. Fe, Phosphaten, Ca, Honig, Weizenmehl, Kakao, Zucker usw. — *Spasmopurin*, Zäpfchen u. Kapseln mit Dimethylxanthinen u. Theobromin-Theophyllin. — *Spirsil*, „neue Spirochätenfarbe“. — *Strontiuersan*, Ampullen (5 cem) mit SrCl_2 -Harnstoff.

Agrumina, Citronenextrakt in Pulverform. — *Antipertussin* (PHAEMAGANS), Vaccine gegen Keuchhusten. Bakterium BORDET-GENGOU u. 0,5% Phenol enthaltend. — *AO-N-25*, Emulsion von Tuberkelbacillen, die nach ARIMA, AOYAMA u. AMAWA ihre Säure- u. A.-Festigkeit verloren haben. — *Arsylen*, Propenplarsinsäure. — *Ateban* nach W. NEUMANN, Alt-Tuberkulin-Hydrolansalbe in verschiedenen Stärken. — *Avalin*, insulinhaltige Haferkleie. — *Barachol*, tötet durch Gasentwicklung die Krätzeparasiten. — *Cassiapulver*, abführendes Kräuterpulver für Diabetiker. — *Contralesin*, kolloide Emulsion, in 1 cem 0,1 mg Au-Amalgam, 0,01 mg J, u. 1 mg As. — *Digibain*, alkoh.-Glycerinlsg., in 1 g 0,1 mg. Digitalin u. 0,2 mg Ouabain, intravenös oder in Zuckerw. tropfenweise, täglich 15—40 Tropfen. — *Digithein*, 0,5 g Theosal u. 0,05 g Digit. titr. — *Diosal*, Na-Dijodsalicylat, intravenös in 1%ig. Lsg. — *Erha-Salbe*, hochwertige Vaccine der Hautbakterien, vorzugsweise der Staphylococen, bei Furunculose. — *Ertubin* (SCHERING), wss. Extrakt von humanen Tuberkelbacillen, zur Unterscheidung humaner u. boviner Tuberkelbacillen. — *Gonacrine*, Acriflavin französ. Herkunft. — *Helmo genol*, mit Gluton überzogene

Pillen aus Pferdeserum. — *Hugrisan*, Phosphatid des Herzmuskels in Glycerinlg., subcutan bei Myocarditis u. Myodegeneratio cordis. — *Nasa*, Massagecreme. — *Indonal Bürgi*, Tabletten mit Diäthylbarbitursäure u. *Cannabis indica*, Schlafmittel. — *Insulin* „*Fresenius*“, aus hochwertigem Pankreashormon u. Kresol, 5 cem = 100 Einheiten. — *Jocola Bürgi*, in 1 Tablette 0,1 g J₂ an Fett gebunden u. Schokolade. — *Lipogen-Nähr-Schokolade*, u. a. 11% Eiweiß (vorwiegend Plasmon), 33% Zucker, 40,2% Kakaofett, 1,3% Rohfaser. — *Niedin I*, venetian. Terpentin, Jalapenharz, Rhabarber. — *Niedin II* außerdem noch *Asa foetida*. — *Ozime* (PHARMAGANS), Organpulver (0,005 g steril in Ampullen) zur interferometr. Methode der Unterss. auf Abbauferrmente nach HIRSCH. — *Phenobarbital*, französis. Bezeichnung für Luminal. — *Pulvis tonicus* enthält Vitamine. — *Siccophorin*, aus den Ovarien von Schweinen u. Rindern mit Zusatz einer Didymisubstanz. — *Succodin-tabletten*, je 0,01 g Kodein, Gummi arab., Saccharum u. Ol. Menth. — *Unguentum Formidrast*, lanolinhaltige Salbe. — *Verminekrin*, Lsg. von As₂O₃, K₂CO₃ u. glucosidhaltiges Pflanzenextrakt in W. u. A., Wurmmittel. — *Viscit*, zur Regelung der inneren Sekretion, 3mal täglich 1 Tablette. —

Acidolamin (Agfa), Acidol-Hexamethylentetramin. — *Aspifilmion*, Kapseln mit Helehit- u. Ricinusöl. — *Aurolopin*, Kondensationsprod. höherer Homologe der Brenzcatechinreihe mit Campher. — *Biluen* (BYK-GULDENWERK), Bi-Lactat in Öl. — *Bromalbertan* entsteht durch Eintritt von Br₂ in den Kern des Albertanmoleküls, *Chloralbertan* durch Eintritt von Cl₂, Wundantiseptica. — *Carvae-Haartinktur*, HgCl₂, Chloralhydrat, Tinct. Arnic., -Betul., -Populi, Resorcin, Ol-Ricini. — *Glandescol*, Organpräparat gegen dyspept. Erkrankungen. — *Klimakton* (KNOLL), verzuckerte Bohnen mit 0,03 g Eierstocksubstanz, 0,006 g Schilddrüsensubstanz, 0,15 g Bromural, 0,15 g Ca-Diuretin. — *Lobulin*, Antidiabetes-Tabletten. — *Pepton-Euleninsalbe*, 20 g Pepton, pur, 50 g Glycerin, 8 g Menthol, 0,25 g Thymol, 2,5 g A., 130 g Eulenin, 20 g Lanolin, 5 Tropfen „*Jasmina Naef*“, 10 Tropfen „*Dianthin Naef*“, bei Ozaena usw. — *Septojod*, besitzt gegenüber der Preglschen Jodlg. den 10fachen Gehalt. — *Sorbimal*, 10%ig. Suspension von feinst verteiltem Bi in Olivenöl u. von niedrig sd. Bestandteilen befreitem Ricinusöl, intramuskulär bei Lues. — *Syncor*, Digitalispräparat. — *Syngulin*, konz. Auszug aus Rad. Primul., Expectorans. (Pharm. Zentralhalle 65. 279—81. 307—8. 317.)

DIETZE.

H. Mentzel, *Athamanth* (Chemosan A.-G., Wien), Halspastillen mit Rad. Alth., Paraform und Menthol. — *Anermon* (LAVES-Hannover), Injektion aus Testes u. zugehörigen Keimdrüsen. — *Antipyros*, alkoh. Fl. mit Thymol, Tannin, Almeina solubilis, Schleim u. Harz einer Malvenpflanze gegen Verbrennungen usw. — *Argentoxyl* (PAUL, Graz), Silberpräparat, auch mit 1% Blutkohle. — *Arsa-Lecin* (LAVES-Hannover), neutrale Lsg. von Fe-Eiweiß-Phosphat-Arsenit mit 0,01% As₂O₃. — *Ascophen*, Tabletten mit 0,03 g Coffein. pur., 0,2 g Acetphenetidin u. 0,3 g Acid. acetylosalicyl. — *Aspasmon*, Spasmolyticum der Chem. Fabr. Norgine, Aussig. — *Aussiger Insulin* (Chem. Fabr. Norgine, Aussig) nach Prof. WIRSCHOWSKI, eingestelltes Insulin-Pankreashormon. — *Bonijod*, zur gleichmäßigen Jodwrgk. — *Calcium chloroaceticum*, innerliches Kalkpräparat. — *Cedeform*, Desinfektionsmittel. — *Cinnarson*, Zimtsäure u. ein Ferment, als Antituberkulosum einzuspritzen. — *Delestrum*, Protein-Bolus-Tabletten mit 0,0002 g KJ, gegen Kropf. — *Dominal X*, 10 bis 20%ig. SrBr₂-Lsg. — *Eggomint*, Formaldehyddesinficiens für Mund u. Rachen. — *Ergotina styptica*, fl. Blutstillmittel. — *Euiosa*, Mundwasser. — *Euxylseife*, flüssig, Desinfektionsmittel (Lysofabrik Dr. RAUPENSTRAUCH, Wien). — *Ferglobin*, leicht assimilierbares Fe-Präparat. — *Guajaglobin*, kolloide Verb. von Guajakol u. Blut-Eiweißkörpern. — *Guajakodyl*, Guajakolkakodylpräparat. — *Gynormon* (LAVES-Hannover), Injektion aus Schweineovarien. — *Haemoritorien*, Stuhlzäpfchen mit Vertoform, Epithelan u. Hamamelisextrakt. — *Halkajod*, jodhaltiges Siedespeisesalz

nach SCHENK aus den radioakt. Quellen des Bades Sulza. — *Hypormon* (LAVES-Hannover), Injektion aus Hypophysenhinterlappen. — *Iriphan* (LAVES-Hannover), phenyleinchoninsaures Sr (nicht Li). — *Kalmine* (MÉTHERDIES-Paris), Antipyreticum. — *Kalomel-Metem*, 1^o/₁₀ig. Emulsion zum Einnehmen. — *Kephalodoron*, Fe, S, SiO₂, Dextrosen u. Lävulosen, bei Migräne. — *Klaus*, Pastillen gegen Heiserkeit usw. — *Menogen* (LAVES-Hannover), Tabletten aus As-Metaferrin u. Ovarienextrakt. — *Metaferrintabletten* (LAVES-Hannover), Fe, Eiweiß-Metaphosphat. — *Neodex*, Keimdrüsenpräparat aus Schweißdrüsen des Stierglandes, zur Belebung des Sexus bei Männern u. Frauen. — *Neuronal* (KALLE & Co., Biebrich), Bromdiäthylacetamid, Schlafmittel. — *Noventerol* (LAVES-Hannover), Al-Tannalbuminat mit 4% Al₂O₃. — *Pekusal* (Chem. Fabrik Rhenania, Nösrath bei Köln), SO₂-Präparat gegen Hautparasiten usw. — *Tussan*, „benzoiertes Thymol-Campher-Salicylpräparat“ gegen Keuchhusten. — *Valoline*, amerikan. Naturvaselin. — *Zirkulin* (SCHULTE-HERBRUGGEN, Herdecke-Ruhr), Blutgerinnungsmittel. (Pharm. Zentralhalle 65. 334 bis 336.) DIETZE.

S. Rabow, *Übersicht der im zweiten Halbjahr 1923 bekannt gewordenen therapeutischen Neuheiten einschließlich der Spezialitäten und Geheimmittel*. *Andriolpräparate* (Dr. H. TRUTTWIN, Berlin W. 30), Jod-, Bi- u. Jod-U-Verb., ferner *Andriol-Bi-Salben*, U-Salben usw., bei Hautkrankheiten. — *Apochin* bisher *Aspochin*. — *Aspiphenin* (FR. BAYER & CO., Leverkusen), Aspirin u. Phenacetin. — *Bismogenol*, Bi-Doppelverb. — *Calciphysin*, 10^o/₁₀ig. CaCl₂-Lsg. u. Hypophysee- u. Testextrakt. — *Epithelan*, steriler Salbenkörper aus „Kohlenstoffen u. Vaseline“. — *Galadin*, Kondensationsprod. von Antipyrin u. Phenylmethan in 30^o/₁₀ig. alkoh. Lsg. — *Kupferdermasan*, Salicyl-Cu-Seifenpräparat mit 2% Cu, gegen *Lupus vulgaris*. — *Kupferdermasan* „mit Oberflächen- u. Tiefenwirkung“ (Dr. R. REISS, Charlottenburg 4). — *Petralon*, Holzteerderiv. — *Spirobromol*, Na-K Bismutyltartrat u. Bi-Chininjodid in ölicher Suspension. — *Strophantofixtabletten* mit 5 Tropfen Tinct. *Strophanthi*. (Chem.-Ztg. 48. 385–86. 397–98. Freiburg i. Br.) DIETZE.

Willy Wobbe, *Neue Arzneimittel* Über die angeführten Mittel wurde bereits berichtet. (Arch. der Pharm. 262. 70–73.) DIETZE.

Willy Wobbe, *Spezialitäten und Geheimmittel* (vgl. vorst. Ref.). *Arsen-Chlorosan* (ED. BLELL A.-G., Magdeburg), As-haltige Chlorophyll-Zubereitung in Tabletten, je 0,0005 g As₂O₃. — *Aurolapin* s. *Aurolopin*. (Arch. der Pharm. 262. 73–75.) DIETZE.

F. Ranwez, *Charakteristische Reaktion des Luminals*. Infolge Ggw. der Phenylgruppe läßt sich Luminal im Gegensatz zu anderen alkylierten Barbitursäuren leicht nitrieren u. dadurch von letzteren unterscheiden. 10 cg Luminal, 50 cg KNO₃ u. 2 ccm konz. H₂SO₄ 10 Min. im sd. Wasserbade erhitzt: Gelbfärbung, bei Eingießen in W. gelbe Lsg., bei Erkalten durch krystallin. Ausscheidung getrübt, die bei Übersättigen mit NH₃ mit intensiv gelber Farbe gel. wird. — Bei niedriger Temp. u. mit der für 1 Nitrogruppe berechneten Menge KNO₃ wurden 3 farblose oder schwach gelbliche *Mononitroluminal*e erhalten, 2, α u. β , vom F. 276°, aber verschiedener Krystallform, die γ -Verb. vom F. 198°. Ihre Trennung erfolgt am besten durch fraktionierte Krystallisation aus Toluol, weniger gut aus A. Die weitere Nitrierung erfolgt schwieriger. Die entstehenden *Dinitroluminal*e sind gelb u. haben trotz ihrer geringeren Menge den Hauptanteil an der oben beschriebenen Rk. (Journ. Pharm. de Belgique 6. 410–13.) SPIEGEL.

Bodinus, *Über das Wurmmittel „Santoperonin“*. Die Struktur bezw. chem. Formel muß noch durch Elementaranalyse aufgedeckt u. durch tier- wie menschenphysiol. Verss. die vermicide Wrkg. bestätigt werden. (Pharm. Ztg. 68. 186. 1923. Bielefeld.) DIETZE.

W. Zimmermann, Unverträgliche Arzneimischungen. 1. Natr. diaethylbarbituric. u. Morphin. hydrochloric.: Morphinbase fällt aus; die freiwerdende HCl scheidet Diäthylbarbitursäure bis zur Sättigung aus. — 2. Natr. diaethylbarbituric. u. Luminal-Na + Fruchtsäfte aus mit HCOOH haltbar gemachten Muttersäften (Sirup. Rubi Idaeii u. Limonum) ist unverträglich. (Pharm. Ztg. 68. 186. 1923. Illenau.) DIETZE.

Harold Ward Dudley und Walter William Starling, Verbesserungen bei der Insulindarstellung. Alkalische Extraktion von Pankreas. (Vgl. DUDLEY, Biochem. Ztschr. 17. 376; C. 1923. III. 874) 1 kg frisches Rinderpankreas wird in 1 Liter 95%ig. A. zerkleinert, 85 g NaHCO₃ zugegeben u. in Maschine mehrmals zermahlen. Das Gemisch kann kalt über Nacht stehen. In Tuch abpressen mit Presse, p_H ist dann etwa 7,5. Zugabe von 1 1/2 Vol. 95%ig. A., bei - 3° über Nacht. Filtrieren durch Faltenfilter. 10 ccm Eisessig zusetzen, bei 40–45° in vacuo auf 150 ccm einengen. Fett durch Petroleum entfernen, dieses bei 40° in vacuo. 4 Vol. absol. A. zusetzen, 10 Stde. in Kälte, abdekantieren, Nd. in Zentrifuge mit absol. A. u. Ä. waschen, in Vakuumexsiccator über H₂SO₄ trocknen. Ausbeuten im Durchschnitt von 43 Chargen: 257 Kanincheneinheiten pro kg Pankreas. Die letzten lieferten 300–480. — 1 Kanincheneinheit des rohen Insulin entspricht 3–5 mg. — Die Lsgg. sind jetzt fast ungefärbt. — Am besten konserviert man das Pankreas bei - 3° 1 Woche. Es muß innerhalb 2 Stdn. nach dem Tode in Kälte kommen. Reinigung: L. in wenig W., durch Zentrifugieren von Flocken befreien, auf 1,5% verd. p_H soll 5 sein, bis zu schwacher isoelekt. Trübung. 1/2 Vol. gesätt. Pikrinsäure-Lsg. zusetzen. Nach 1–2 Tagen abgießen. Bei unter 10° Nd. in wenig W. u. 1/10 n. Na₂CO₃ möglichst klar zu tiefbrauner Fl. l., durch Faltenfilter filtrieren, das mit dest. W. gewaschen wird. Verd. auf 1,5–2 g Pikrat pro l (1/12 des Gewichts vom rohen Insulin als Pikrat anzunehmen.) Mit 1/10 n. HCl gleich der gebrauchten Na₂CO₃-Lsg. fällen. Zu jedem Liter der Lsg. 250 ccm gesätt. Pikrinsäure-Lsg. setzen, nach 1–2 Tagen abgießen, mit 5 ccm gesätt. Pikrinsäure-Lsg. in 100 W. auf Buchnertrichter, waschen mit dieser verd. Lsg., feucht in 25 ccm 3fach n. HCl mit 75 ccm absol. A. unter Rühren l. (10–15 ccm pro g). Mit 10–20 Vol. reinem Aceton fällen. Weißen Nd. des Hydrochlorids sofort absaugen, mit Aceton, dann trockenem Ä. waschen, bis frei von Pikrinsäure. Schnell in Vakuumexsiccator u. über H₂SO₄ trocknen. — 0,2 mg = 1 Kanincheneinheit. — Das Pikrat ist n. l. in absol. A., wenig l. in W., ll. in verd. A. (Biochem. Journ. 18. 147–50. Hampstead.) MÜLLER.

O. H. Robertson, Shu-Tai T. Woo und Richard H. P. Sia, Eine Methode zur Erhaltung von Stabilität der Reaktion von Lösungen während der Sterilisierung. Die Änderung der Rk., die durch Austausch von CO₂ zwischen Fl. u. umgebender Luft während der Erhitzung bedingt ist, wird vermieden, indem man nur CO₂-freies W. (2× dest., kurz vor Gebrauch gekocht oder 24 Stdn. mit CO₂-freiem Luftstrom durchlüftet) u. CO₂-freie Lsgg. der zuzusetzenden Reagenzien verwendet, im Autoklaven erhitzt u. diesen erst am nächsten Tage öffnet. So behandelte Lsgg. zeigen leichten Anstieg der [H⁺], Sinken von p_H bei Anfangswert von 7,0–7,5 um 0,1–0,2, bei Anfangswert von 7,6–8,0 um 0,2–0,4, bleiben dann 2–3 Wochen konstant. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 21. 119–20. 1923. Peking, Union med. coll.; Ber. ges. Physiol. 24. 494. 1924. Ref. SELIGMANN.) SPIEGEL.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, Herstellung injizierbarer Lösungen wasserunlöslicher Arzneistoffe, dad. gek., daß man als Lösungsm. das bei gewöhnlicher Temp. fl. Gemisch von Acetonchloroform u. Urethan verwendet. — Durch das Verf. ist die Möglichkeit gegeben, auf einfachem physikal. Wege zu injizierbaren Lsgg. in W. unl., aber therapeut. wirksamer Stoffe zu gelangen, während diese Stoffe bisher zu diesem Zwecke, unter Verminderung der

Haltbarkeit u. Wrkg., in l. Derivv. oder Salze übergeführt werden mußten. Das fl. Gemisch gleicher Teile Trichlortertärbutylalkohol u. Urethan ist einer konz. wss. Urethanlg. in der Löslichkeitsvermittelnden Eigenschaft von vielen Stoffen mit sedativer, hypnot., narcot., analget. u. antipyret. Wrkg., wie *Phenetidin*- u. *Pyrazolonderivv.*, *Barbitursäuren*, sowie gewissen *Alkaloiden*, überlegen. So lösen bei gewöhnlicher Temp. 100 cem Lösungsm. (die in Klammer befindlichen Zahlen beziehen sich auf die wss. Urethanlg.): *Acetylphenetidin* 15 (6—7), *Dipropylbarbitursäure* 20 (10—12), *Diallylbarbitursäure* 15 (10), *Papaverin* 20 (10), *Narcotin* 10 (4—5) g. Auch *Acetanilid*, *Phenylidimethyl-* u. *Dimethylaminophenylidimethylpyrazolon*, *Diäthyl-* u. *Phenyläthylbarbitursäure*, *Lactylphenetidin*, *Chinin* u. *Kodein* lösen sich in dem Urethan-Acetonchloroformgemisch in mindestens demselben Maße, wie in konz. wss. Urethanlg. Da das Acetonchloroform ferner nicht nur ein Hypnoticum u. Narcoticum ist, sondern auch lokalanästhesierend wirkt, vermag es nicht nur die sedative Wrkg. des Urethans in additivem bezw. potenzierendem Sinne zu beeinflussen, sondern verhindert oder verringert auch örtliche Reizwrkgg., die durch die Injektion selbst oder die injizierten, in dem Lösungsm. gel. Stoffe bedingt sein könnten. (D. R. P. 368292 Kl. 30h vom 1/7. 1922, ausg. 11/1. 1924. E. P. 211771 vom 1/6. 1923, ausg. 20/3. 1924.)

SCHOTTLÄNDER.

J. D. Biedel A.-G., Berlin-Britz, und Friedrich Boedecker, Berlin-Tempelhof, *Verfahren zur Gewinnung therapeutisch wirksamer Bestandteile aus Ölen, Balsamen und Extrakten u. dgl.*, gek. dad., daß man jene durch Überführung in ihre Anlagerungsprodd. an Apocholsäure oder Desoxycholsäure abscheidet, worauf man gegebenenfalls die Additionsverb. in ihre Komponenten zerlegt. — Zu dem Vorteil der einfachen Art der Abscheidung der oft nur in kleinsten Mengen in den betreffenden Ölen, Harzen, Balsamen u. Extrakten enthaltenen therapeut. wirksamen Bestandteile tritt noch der, daß man diese Bestandteile in schön krystallisierter u. haltbarer Form gewinnen kann. Werden mehrere Verb. bei dem Verf. abgeschieden, so lassen sie sich gegebenenfalls durch fraktionierte Krystallisation trennen. Durch Dest. mit Wasserdampf kann man den wirksamen Bestandteil von der Gallensäure trennen, wobei er übergeht, oder man verdrängt ihn durch eine stärker an der Apo- oder Desoxycholsäure haftende Substanz, wie Xylol. An Stelle der freien Gallensäuren kann man auch von deren Verb. mit Eg. ausgehen. — Z. B. wird der methylalkohollösliche Anteil von *Crotonöl* mit einer h. alkoh. Lsg. von *Apocholsäure* versetzt. Beim Erkalten krystallisiert die *Additionsverb.*, aus A. Krystalle, F. 188—190°. — *Kamillenöl*, Fraktion Kp_{100} 100—140°, gibt mit *Desoxycholsäure* eine *Additionsverb.*, die durch mehrfaches Umkrystallisieren aus A. von der blauen Beimengung des Kamillenöls getrennt werden kann u. dann farblose Prismen, F. 178—180°, bildet. — Aus *Pfefferminzöl* u. *Apocholsäure* erhält man beim Eindunsten im Vakuum eine krystallin. *Additionsverb.*, die nach Waschen mit Lg. bei 156—158° schm. — *Additionsverb.* aus *Perubalsam* u. *Desoxycholsäure* aus A. Krystalle, F. 179—181°. (D. R. P. 394796 Kl. 12o vom 2/10. 1921, ausg. 12/5. 924. A. P. 1479695 vom 23/3. 1923, ausg. 1/1. 1924.)

SCHOTTLÄNDER.

Sterilin-Gesellschaft m. b. H. und James Colman, Berlin, *Herstellung wasserdichter Verbandstoffe* aus Acetylcellulose, dad. gek., daß die Acetylcellulose mit einer Mischung aus Phthalsäuredimethyl- u. -diäthylester im geeigneten Verhältnis gemischt, das Gemisch in Lsg. gebracht wird u. aus dieser in üblicher Weise Filme erzeugt oder mit ihr Gewebe beladen werden. — Die Erzeugnisse sind elast. u. dehnbar, wie Guttapercha u. Billrothbatist. (D. R. P. 396576 Kl. 30i vom 22/6. 1922, ausg. 4/6. 1924.)

KÜHLING.

Institut für mikrobiologische Präparate G. m. b. H., Saarbrücken, *Herstellung haltbarer, innerlich einzunehmender Impfstoffe* gegen ansteckende Krankheiten, dad. gek., daß deren Erreger bezw. ihre Stoffwechselprodd. beide mit

Galle oder deren Bestandteilen zu einer festen M. verarbeitet werden. — Z. B. wird der Rasen einer 6-wöchigen Bouillonkultur von Tuberkelbacillen durch Filtration von der Bouillon getrennt, in physiol. NaCl-Lsg. aufgeschwemmt u. in dieser $\frac{1}{4}$ Stde. mit Ä.-Dampf behandelt. Nach erneuter Filtration wird der Rückstand mit Galle zu Pillen verarbeitet. In dieser Zubereitung ist der Impfstoff unbegrenzt lange haltbar, ist auch ohne besondere Vorsichtsmaßregeln beim Aufbewahren vor Zers. geschützt u. kann ohne weiteres eingenommen werden. (D. R. P. 390204 Kl. 30h vom 18/11. 1922, ausg. 14/2. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Max Piorkowski, Berlin, *Herstellung eines gegen Räude und eitriges Hauterkrankungen bei Haustieren wirksamen Impfstoffes*, dad. gek., daß man von erkrankten eitrigten Hautstellen desselben Tieres oder derselben Tiergattung Material entnimmt, auf spezif. Nährböden bebrütet, mit dem betreffenden Tiereserum abschmemmt u. bei 70° sterilisiert. — Z. B. werden von räudigen Hunden an mehreren Stellen Schuppen u. Wundborken entnommen u. nach Auspressen sofort auf einen aus einer Hundefleischabkochung gewonnenen Nährboden verimpft. Die auf diesem Nährboden gezüchteten Keime werden mit Hundeserum abgeschwemmt u. die Suspensionen durch mehrstd. Erwärmen auf 70° sterilisiert, wodurch erst die wirksamen Gegengifte gebildet werden. Das Mittel kann nicht nur zu subcutanen, intravenösen, intramuskulären oder intraglutäalen Injektionen, sondern auch zur Einreibung als Salbe angewendet werden, wofür es nach der Sterilisation in Pflanzenschleim eingebracht wird. Für Pferde u. andere Haustiere muß der Ausgangsstoff des Impfstoffes natürlich von erkrankten Pferden bezw. anderen Haustieren stammen. (D. R. P. 389933 Kl. 30h vom 4/6. 1922, ausg. 9/2. 1924.) SCHOTTL.

Ehenania, Verein Chemischer Fabriken Akt.-Ges., Aachen (Einfinder: Wilhelm Weber, Altona, und Otto Gerngross, Berlin-Grünwald), *Herstellung eines Desinfektionsmittels*, dad. gek., daß man eine Lsg. von Gelatine u. Rhodanalkalien oder Rhodanerdalkalien mit CH_2O mischt. — Man löst z. B. *Gelatine* u. $\text{KS}\cdot\text{CN}$ in W., gibt zu der Lsg. eine solehe von $\text{KS}\cdot\text{CN}$ u. CH_2O in W. u. verd. das Ganze mit W. Das nicht reizende, die stark keimtötende Wrkg. des CH_2O besitzende Mittel findet zur innerlichen Desinfektion von Schleimhäuten des Mundes, Rachens u. der Scheide therapeut. Verwendung. (D. R. P. 391698 Kl. 30h vom 26/1. 1923, ausg. 11/3. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Axel Franck-Philpson, Chicago, *Desinfektionsmittel*, bestehend aus einem neutralisiertem Kohlenteerdestillat u. einer Seife oder Sulfoseife. (A. P. 1492367 vom 10/1. 1923, ausg. 29/4. 1924.) KÜHLING.

G. Analyse. Laboratorium.

Otto Schmatolla, *Ein verstellbarer und feststehender Heber*. (Pharm. Ztg. 68. 97. 1923. — C. 1923. II. 1097.) DIETZE.

Gerhart Jander und Wilhelm Jander, *Die chemische Analyse mit Membranfiltern*. IV. Mitteilung. *Zur näheren Kenntnis der Membranfilter selbst und ihrer Verwendbarkeit in der analytischen Chemie*. (Teilweise unter Verwertung von Versuchen von H. Maas [Diss. Göttingen 1922].) (III. vgl. Ztschr. f. anal. Ch. 61. 145; C. 1922. IV. 1.) Nach dem Vers. der Vff. (Best. der Filtrationsdauer bei mehrmaligem Filtrieren mit Reagenslsg.) beeinflussen alle neutralen Salze, Säuren außer starker (4-n.) HNO_3 und H_2SO_4 und alle schwach alkalischen Stoffe mit Ausnahme von $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ die *Membranfilter* nicht. Nach dem Filtrieren kochend h. Lsgg. einiger Reagenzien z. B. Essigsäure, wurde die Oberfläche hochglänzend. Die Kurven der Wasserwerte schwanken durch Verschiedenheit der Filter. Ammoniakal. Lsgg. bis 6-n., 1-n. $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Lsgg., bis 1-n. Na_2CO_3 u. 0,2-n. Alkalilaugen können ohne Schaden filtriert werden. Auf das Filtermaterial wirken ein A.-W.

mit mehr als 15–20 Vol. % A., absol. A. u. A.-Ae. — Bei der Zers. von Membranfiltern mit konz. H_2SO_4 wurden durchschnittlich 1,5% anorgan. Bestandteile als Sulfate gefunden. Sie lassen sich durch Einlegen in 1-n. HCl u. Auswaschen entfernen. Die Filtrate mit 1-n. Säuren geben dann keinen Rückstand. — Vor und nach der Filtration von 0,2-n. $NaOH$ ergab die Titration keine außerhalb der Fehlerquelle liegende Absorption. Membranfilter absorbieren weder As noch Cu , Mn , Al u. Na oder 0,2-n. Mineralsäuren unauswaschbar. Die von MANNICH u. WIPPERLING (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 30. 348; C. 1921. II. 159) benutzten Kollodiumfilter waren engporiger; außerdem haben die Vf. die Auswaschbarkeit nicht untersucht. Bei den ersten Filtrationen verschwinden geringe Mengen Säuren; das Absorptionsgleichgewicht stellt sich rasch ein. Die Absorption kann durch Vorbehandeln mit einer Lsg. gleichen Säuregehalts u. Auswaschen eliminiert werden. — Die Best. der auf der Oberfläche der Filter festgehaltenen Spuren von Ndd. von As_2S_3 , PbS , CuS , MnS , $Cu(OH)_2$, $Mn_2O_3(OH)_2$, bas. $CoCO_3$, $AgCl$ u. $PbCrO_4$ nach Vereinigung mehrerer Filtrationsrückstände ergab, daß die Mengen innerhalb der analyt. Fehlergrenzen liegen. Bei MnS muß man harte Filter mit hochglänzender Oberfläche verwenden. (Ztschr. f. anal. Ch. 63. 273–91. Göttingen, Univ.)

JUNG.

J. Duclaux und J. Errera, *Der Mechanismus der Ultrafiltration*. I. (Vgl. BANCROFT, Journ. Physical Chem. 21. 441; C. 1921. III. 1306.) Verwendet u. betrachtet werden nur die feinporigen Kollodiumultrafilter, welche in ihren Eigenschaften semipermeablen Membranen gleichen. Die Capillartheorie semipermeabler Membranen, welche diese mit einem mechan. wirkenden capillaren Röhrenbündel u. die Auflösungstheorie, welche die Permeabilität von der Löslichkeit des Stoffes in der Membran abhängig macht, werden diskutiert. Untersucht wird der Einfluß der Zeit, des Druckes, der Temp., der Leitfähigkeit, des pH der Lsg. auf die Filtration. Es wird gezeigt, daß die Ultrafiltration in bezug auf Druck u. Temp. den Gesetzen des Ausfließens einer Fl. aus capillaren Röhren folgt, daß die Filtrationsgeschwindigkeit im wesentlichen der Viscosität der Fl. umgekehrt proportional ist. Abweichungen davon sind vielleicht durch elektromotor. Kräfte, welche beim Durchtritt der Fl. durch die Membranen entstehen, veranlaßt, denn die Abweichungen verschwinden bei Verwendung von leitenden Fl. u. zwar unabhängig von dem herrschenden pH . Die Solvation, Oberflächenspannung, Rk. u. osmot. Druck der Fl. haben auf die untersuchten Membranen nur unwesentlichen Einfluß; es wird aber als möglich erachtet, daß dies für sehr viel feiner strukturierte Membranen nicht gilt. Im ganzen verhält sich die Ultrafiltermembran wie ein starres Röhrenbündel, dessen Struktur von der Natur der durchströmenden Fl. unabhängig ist. (Rev. gén. des Colloides 2. 130–139.)

GERNGROSS.

Emile André, *Apparat zur fraktionierten Destillation unter vermindertem Druck mittels zweier Wasserstrahlpumpen*. Zwischen Kühler u. Auffanggefäß ist eine ausgebauchte Röhre eingeschaltet, die am unteren Ende der Ausbuchtung einen eingeschlifenen Glashahn trägt. Zwischen diesem Ende u. dem Auffanggefäß führt eine durch Glashahn verschließbare seitliche Röhre zu einer Wasserstrahlpumpe; am oberen Ende der Ausbuchtung führt eine andere Röhre zu einer zweiten Pumpe. Soll eine Fraktion entfernt werden, so stellt man die zweite Pumpe an, schließt die beiden Glashähne u. kann nach Lsg. der Verbindung mit der ersten Pumpe durch Öffnen des seitlichen Hahnes die Luft in das Auffanggefäß lassen. Inzwischen sammelt neues Destillat sich in dem bauchig erweiterten Teil des Zwischenstücks. (Bull. Soc. Chim. de France [4.] 35. 647–48.)

HABERLAND.

W. F. Seyer, *Eine Auffangvorrichtung zur praktischen Destillation bei niedrigen Drucken*. Der aus Pyrexglas angefertigte App. hat die Form eines Liebigschen Kühlers, an dessen einem Ende die Pumpe angeschlossen wird, dessen anderes

Ende die kugelförmigen Auffanggefäße trägt. An einer der Pumpe nahe gelegenen Öffnung tritt das Kondensationsrohr ein u. mündet in einen Trichter, der auf 2 durch Einschnürungen des Mantels festliegenden Metallplatten ruht. Mit dem Trichter verbunden sind 2 kleine Eisenstäbe, die an ihren Enden durch Messingstreifen zusammengehalten werden (Abb. vgl. Original). Mittels eines Magneten kann das untere Ende des Trichters direkt über die Auffanggefäße gebracht werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 1209—10. Vancouver, Univ.) HABERLAND.

Rudolf Dittrich, *Zur Bestimmung des Fließvermögens von Ölen nach Holde*. Bei der offiziellen *U-Rohr-Methode* wird in dem App. der durch eine Wassersäule erzeugte Arbeitsdruck mittels Dreiweghahn ein- u. ausgeschaltet. (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. 43. 617. 1923. Aussig.) KANTOROWICZ.

J. Hume, *Ein Dilatometer zur Verwendung bei einer unbeständigen Verbindung*. Zeichnungen von Dilatometern mit Beschreibung ihrer Fehler u. Konstruktion eines für wenig beständige Verbb. geeigneten. (Chem. News 128 360—61. Leeds, Univ.) JOSEPHY.

J. A. Carroll, *Vorrichtung zum Gebrauch von Quecksilberdichtungen an Schiffsverbindungen in horizontaler oder umgekehrter Lage*. Eine über das Hg gegossene dicke Lsg. von Celluloid oder Kollodium im Amylacetat bildet nach dem Trocknen eine elast. am Glase haftende Haut, die das Hg bei beliebiger Lage der Verbindungsstelle festhält. (Nature 113. 858. Pasadena [Cal.]) KRÜGER.

A. v. Szent-Györgi, *Beiträge zur Methodik der Mikroanalyse im Pregl'schen System*. Es wird ein Hahn zur Regulierung des Luftstromes beim Mikrodumas, eine Verbesserung der Pregl'schen Präzisionsauswaschpipette u. ein Filterwägerrohr beschrieben u. abgebildet. (Biochem. Ztschr. 146. 302—4.) A. R. F. HESSE.

A. v. Szent-Györgi, *Über das Eindampfen von wässrigen Flüssigkeiten bei niedriger Temperatur im Vakuum*. Es wird ein App. beschrieben, bei dem der Rezipient mit einem Mantel umgeben ist, der mit Eis-Kochsalzmischung gefüllt wird. Die zu verdampfende Fl. befindet sich in Krystallisierschalen, die mit der wärmezuführenden Rohrleitung durch Paraffin verbunden sind. Da das verdampfende W. an den Wänden kondensiert wird, geht die Verdampfung bei 0° vor sich. Geliefert wird der App. von A. DARGATZ, Hamburg. (Biochem. Ztschr. 146. 305—6. Groningen, Univ.) A. R. F. HESSE.

M. Kunitz, *Eine Zelle für die Messung der Kataphorese ultramikroskopischer Teile*. Die Zelle ist eine Modifikation der von NORTROP beschriebenen (vgl. Journ. Gen. Physiol. 4. 629; C. 1923. I. 553). (Journ. Gen. Physiol. 6. 413—16. ROCKEFELLER Inst.) WOLFF.

E. J. Lund, *Elektroden zur Messung kleiner bioelektrischer Potentiale*. Die Elektrode besteht aus reinem 3%ig. Pb-Amalgam u. 0,05—0,01-molarer PbCl₂-Lsg.; die kupfernen Leitungsdrähte tauchen in Cu-Amalgam. Diese Anordnung zeigte bei konstanter Temp. nur sehr geringe spontane Potentialschwankungen, so daß 1,0 bis 0,05 Millivolt mit einem Fehler von ca. 0,01 Millivolt gemessen werden konnten. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 21. 128—29. 1923. Minneapolis, Univ. of Minnesota; Ber. ges. Physiol. 24. 441. 1924. Ref. ROSENBERG.) SPIEGEL.

H. Paweek und E. Walther, *Die Anwendung der starren Quecksilberkathode in der Elektroanalyse*. I. Die bei der elektroanalyt. Zn-Best. so bewährte starre Hg-Kathode wurde auf ihre Verwendbarkeit zur Best. auch anderer Metalle geprüft. ALEMANY (vgl. Anales soc. espanola Fis. Quim. 17. 174; C. 1920. II. 120) hat mit Erfolg die starre Hg-Kathode zur Best. von Zn u. Cd verwandt; doch sind bei seiner Elektrode nur Temp. bis 45° möglich. Nach Unters. der Vf. sind jedoch elektrolyt. verquichete Elektroden auch in der Siedehitze gut verwendbar. Untersucht wurde bis jetzt die Anwendung der Hg-Kathode für folgende Metalle: Zn, Bi, Pb, Cd, Ni, Fe. Als Elektrodenmaterial dienten Messingnetze. Zur Ver-

quickung wurde das gereinigte u. gewaschene Netz mit HNO_3 -saurer HgNO_3 -Lsg. 1—1 $\frac{1}{2}$ Stdn. elektrolysiert. Das verquickte Netz wurde mit W. gewaschen, in b. verd. HCl getaucht, wodurch der Hg -Niederschlag silberglänzend wurde, mit W, A. u. Ä . gewaschen, über Asbestplatte mäßig getrocknet u. nach 10 Min. Verweilen in Exsiccator zur Wägung gebracht. Nach der Analyse u. dem Auswägen des Nd. wurde dieser mit verd. Säure vom Netz gelöst, das ohne neue Verquickung zur nächsten Analyse brauchbar ist. Man schlägt vorteilhaft nicht verschiedene Metalle auf einem Netz nieder. Als Anode wurde eine Pt-Spirale verwandt. Für die Best. von Zn, Bi, Pb u. Cd wurden recht brauchbare Resultate erzielt (Arbeitsvorschrift u. Tabellen im Original); für Fe u. Ni gelang es jedoch noch nicht, die Analyse in der für Schnellanalysen gewohnten Zeit durchzuführen, da die Niederschläge bei höherer Stromdichte rasch von der Kathode abfallen. Die Abscheidung größerer Fe- u. Ni-Mengen ist daher bis jetzt noch nicht möglich. (Ztschr. f. anal. Ch. 64. 89—96. Wien, Techn. Hochschule.)

HORST.

F. Faulgen-Brauns, *Untersuchungen über die Nuclealfärbung*. Auch an mkr. Präparaten charakterisiert sich die B. der Thyminsäure, d. h. die Freilegung der für die Nuclealrk. maßgebenden reaktionsfähigen Gruppen in ihrer Abhängigkeit von der Temp, der Zeit u. $[\text{H}^+]$ als typ. hydrolyt. Vorgang. Für die Nuclealfärbung erwies sich sowohl für pflanzliche wie tier. Gewebe 4 Min. langes Erhitzen in n. HCl bei 60° optimal. Das Optimum der Einw. der fuchsinschwefligen Säure ist 1—1 $\frac{1}{2}$ Stdn., bei pflanzlichen Kernen 3 Stdn. Die Nuclealfärbung erwies sich sehr beständig gegen langdauerndes Auswaschen mit W., verd. HCl u. verd. NaOH . Auch $\text{HCl} + \text{A}$. bedingte keine oder nur geringe Abnahme der Farbintensität. Bei der Fixierung der Präparate ist die Verwendung von oxydativ wirkenden Reagenzien zu vermeiden. Zenkersche Fl. erwies sich schädlich, Lugolsche Lsg. nicht, jedoch ist es empfehlenswert, bald nach der Freilegung der Nuclealkörper durch Hydrolyse die Nuclealfärbung vorzunehmen, da sich die Nuclealkörper bei längerem Aufbewahren derart verändern, daß sie mit fuchsinschwefliger Säure nicht mehr in der gewohnten Weise reagieren. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 203. 415 bis 435. Gießen, Univ.)

GUGGENHEIM.

Paul Fleury, *Überlegungen über die Colorimetrie*. Nach Überblick über die verschiedenen Methoden u. dabei zu beachtende Gesichtspunkte schließt Vf., daß die colorimetr. Methodik Genauigkeit bis auf 1—2% gestatte bei Benutzung eines guten Colorimeters, möglicher Gleichheit der unbekanntes u. der Vergleichslsg., Einhaltung der durch die Methodik gegebenen Grenzen u. der Bedingungen, unter denen die Konz. der Färbung proportional ist. (Bull. de la soc. de chim. biol. 4. 223—32. 1922. Paris, Fac. de pharm.; Ber. ges. Physiol. 24. 289. 1924. Ref. KLEINMANN.)

SPIEGEL.

Y. Garreau, *Über das Colorimeter*. Übersicht über zahlreiche, während eines Jahres ausgeführte colorimetr. Bestst. Der durchschnittliche Fehler der einzelnen gleichartigen Bestimmungsformen überschreitet nicht 1,5%, doch war in 10% der Einzelfälle die Abweichung >3%, niemals >5%. Wesentlich ist Übung u. Art der Farbe; die Genauigkeit sinkt von Gelb > Blau > Rot. (Bull. de la soc. de chim. biol. 4. 233—34. 1922; Ber. ges. Physiol. 24. 289. 1924. Ref. KLEINMANN.)

SPIEGEL.

Hsien Wu, *Eine Abänderung des Duboscq-Pellin-Colorimeters für bicolorimetrisches Arbeiten wie bei der colorimetrischen p_{H} -Bestimmung ohne Puffermischungen*. Will man die Zwischenschaltung verschiedener Dissoziationsstufen durch opt. Mischung der Extremfarben (in saurer u. in alkal. Lsg.) in beliebigem Verhältnis bewirken, so ist der App. in der bisherigen Form nicht verwendbar. Vf. baut über dem einen Trog einen zweiten, ganz gleichen ein. (Proc. of the soc. f. exp.

biol. and med. 21. 111—14. 1923. Peking, Union med. coll.; Ber. ges. Physiol. 24. 418. 1924. Ref. GYEMANT.) SPIEGEL.

James M. Hendel, *Kaliumpermanganat als Titrsubstanz für die Jodometrie*. Im Gegensatz zu anderen Autoren fand Vf., daß mau mit KMnO_4 Werte für die Normalität der Thiosulfatlg. erhält, die innerhalb 0,1% mit der mit reinem J oder $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ gefundenen Zahl übereinstimmen. Die 3 Titrsubstanz können unter wechselnden Bedingungen verwandt werden, ohne daß Fehler auftreten. Zur Vermeidung der Überoxydation des KJ muß man das Endvol. der Lsg. ziemlich groß halten. (Ztschr. f. anal. Ch. 63. 321—24. Hunter College of the City of New York.) Jung.

I. M. Koltthoff (teilweise in Gemeinschaft mit J. C. van Dyk), *Die Einstellung von Permanganat mit Mohrschem Salz*. Beliebige Handelspräparate des Salzes sind wegen häufiger Verunreinigung durch Mg-, Zn- oder Mn-Salz auch nach Umkrystallisieren ungeeignet. Dagegen ist das reine Salz von KAHLBAUM zur Einstellung von Permanganatlg. (vgl. Pharm. Weekblad 61. 337; C. 1924. I. 2803) geeignet. Reines Mohrsches Salz erhält man ferner aus umkrystallisiertem Ferriammoniumsulfat durch Red. mit H_2S , Umkrystallisieren u. Trocknen neben zerfließendem NaBr bis Gewichtskonstanz. Wegen des hohen Mol.-Gew. u. der Möglichkeit, bei Zimmertemp. zu titrieren, ist Mohrsches Salz als Urstoff der Oxalsäure vorzuziehen. Durch Zusatz von H_3PO_4 wird die Gelbfärbung des Fe^{+++} beim Umschlage beseitigt u. dadurch der Umschlag scharfer wahrnehmbar. (Pharm. Weekblad 61. 561—66.) GROSZFELD.

A. Thiel, *Neue Ergebnisse der systematischen Indicatorenforschung*. Zusammenfassender Vortrag über eine Reihe von Unters. des Vf., deren letzte S. 373 wiedergebende ist. (Sitzungsberichte der Gesellschaft zur Beförderung der gesamten Naturwissenschaften zu Marburg. 1924. 22—24. Sep. v. Vf.) JOSEPHY.

L. J. Simon, *Oxydation von Essigsäure durch verschiedene Metallchromate verglichen mit der Oxydation durch Silberbichromat bei der Bestimmung von Kohlenstoff nach der Silberchromschwefelsäure-Methode*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 775; C. 1924. I. 1902.) Vf. untersucht, ob nach der von ihm beschriebenen Methode der C-Best. durch Oxydation mittels konz. H_2SO_4 u. $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ letzteres durch ein Metallchromat ersetzt werden kann. Als zu oxydierende Verb. wurde CH_3COOH gewählt, die mit einem Gemisch von konz. H_2SO_4 + Metallchromat bestimmte Zeit auf einem siedendem Wasserbad erhitzt wurde. Von dem theoret. 40% betragenden C-Gehalt der CH_3COOH wurden in Form von CO_2 + CO wieder gefunden: mit Chromat von Ag 39,76%, Co 11,87%, Ni 7,99%, Hg 7,14%, Cu 5,87%, Fe 5,96%, Zn 4,36%. Mg 4,92%. Die Ag-Verb., die fast allen C oxydiert hat, steht danach auch hier an erster Stelle. Bemerkenswert ist, daß die mit den Chromaten entwickelte CO-Menge größer ist als die durch $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ entwickelte. Verglichen wurde dann noch die Oxydationswrkg. von CrO_3 nach Zugabe von Ammoniumvanadat, -molybdat u. Na-Wolframat, wobei sich ergab, daß zwar eine Wrkg. eintrat, daß diese jedoch mit $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ gar nicht verglichen werden konnte. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 1816—19.) HABERLAND.

M. Emm. Pozzi-Escot, *Bestimmung sehr geringer Mengen schädlicher Stoffe, insbesondere von Schwefligsäureanhydrid, in mit industriellen Abgasen verunreinigter Luft*. Vf. bespricht die Unters., die er aus Anlaß der Vegetationsschäden unternommen hat, die bei La O.oya in Peru in einer Höhe von 4000 m durch eine amerikan. Cu-Schmelze (Cerro de Pasco Mining Co.), verursacht werden. Der Nachweis u. die Best. der in sehr verd. Zustände in der Luft vorhandenen SO_2 geschehen colorimetr. Vf. ließ dazu die Luft entweder über erhitztes J_2O_5 (etwa 200°) streichen, schied das entwickelte Jod in geeigneter Weise ab, löste es schließlich in Chlf. u. verglich dessen Färbung mit Jodlsgg. bekannten Gehaltes

oder schüttelte bekannte Voll. der verunreinigten Luft mit gleichen Mengen Jodstärke u. verglich die Färbungen mit einer Lsg. bekannten Gehaltes an Jod. (Ann. Chim. analyt. appl. [2] 6. 111—17. Peru.) RÜHLE.

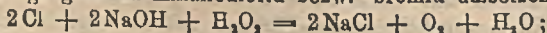
Ludwig Moser und Robert Herzner, *Die Absorption von Stickoxyd durch Lösungen von Ferrosulfat und von Natriumsulfit*. Vff. untersuchen das Absorptionsgleichgewicht $\text{Fe}^{2+} + \text{NO} \rightleftharpoons \text{FeNO}^{2+}$. Gegen die Anwendung einer gesätt. FeSO_4 -Lsg. spricht ihre Temp.-Empfindlichkeit u. die B. wl. bas. Salze. Durch Zusatz von H_2SO_4 hoffte man diesem Übelstand zu begegnen u. die Absorptionsfähigkeit gegenüber NO zu erhöhen. Das System von 3 Komponenten FeSO_4 — H_2SO_4 — H_2O läßt sich graph. einfach mit dem Roozeboomschen Dreieck darstellen. Die benutzte Versuchsanordnung gewährleistet den Luftausschluß. Sie dürfte für ähnliche Zwecke allgemein anwendbar sein u. ist im Original ausführlich skizziert u. beschrieben. Die Abhängigkeit der Absorption des NO von der Zus. der Lsgg. wurde auf Grund des in Frage kommenden Dreiecks experimentell planmäßig durchgeprüft. Die erhaltenen relativen Absorptionswerte der betreffenden Lsgg. erlaubten die Konstruktion von Kurven gleicher Gaslöslichkeit, deren Lage sofort die Abhängigkeit der relativen Absorptionswerte von der jeweiligen Zus. der Lsg. erkennen lassen. Die Absorptionswerte nehmen mit steigendem FeSO_4 - u. H_2SO_4 -Zusatz zu; je verdünnter die FeSO_4 -Lsg. ist, desto größer muß der Zusatz an H_2SO_4 sein, um denselben Absorptionswert zu erzielen; bei starker Konz. an FeSO_4 ist jedoch nur geringer Zusatz an H_2SO_4 erforderlich, um günstigere Werte zu erreichen. Die theoret. günstigsten Punkte des Dreiecks kommen prakt. aus den schon einleitend erwähnten Gründen nicht in Betracht. Den Anforderungen der Gasanalyse entspricht prakt. am vorteilhaftesten die Zus.: 15 Gewichtsteile FeSO_4 + 15 Gewichtsteile H_2SO_4 (64%) + 70 Gewichtsteile H_2O .

Zur Prüfung der Absorption von NO durch Na_2SO_3 wurde der gleiche App. u. dieselbe Reihenfolge der Verss. angewandt, deren Ergebnisse in das Dreieck eingetragen wurden, das dem System Na_2SO_3 — NaOH — H_2O entspricht. Die Zunahme der Absorption ist nicht durchaus proportional dem wachsenden Gehalt an NaOH, sondern strebt einem Grenzwert zu, um dann abzufallen. Für die Gasanalyse wurde als beste Zus. gefunden: 15 Gewichtsteile Na_2SO_3 + 84 Gewichtsteile H_2O + 1 Gewichtsteil NaOH. — Es empfiehlt sich, der Verwendung von Na_2SO_3 den Vorzug zu geben wegen des dreimal größeren Absorptionswertes, der größeren Beständigkeit u. dem Umstand, daß das Quecksilber nicht verunreinigt wird. Von Nachteil ist nur die weniger große Geschwindigkeit der Absorption. (Ztschr. f. anal. Ch. 64. 81—89. Wien, Techn. Hochschule.) HORST.

Elemente und anorganische Verbindungen.

M. Bamberger und K. Trantzl, *Über die Bestimmung von Ozon neben Wasserstoffsuperoxyd*. Zur quantitativen Best. von Ozon neben H_2O_2 ist es notwendig, aus dem Gasgemenge das H_2O_2 zu entfernen, um im Restgas mit KJ das Ozon zu bestimmen. — Zahlreiche Verss. bestätigten, daß O_3 u. H_2O_2 nicht miteinander reagieren. Die Absorption von H_2O_2 erfolgt gut mit angesäuertem KMnO_4 -Lsg. (n/5), der zur Aufnahme der Hauptmenge H_2O_2 festes Chromtrioxyd vorgeschaltet wird. Ozon wird wie üblich in neutrale KJ-Lsg. geleitet u. mit Thiosulfat titriert. Permanganat als Waschfl. für O_3 zersetzt dieses nicht. Vff. konnten ferner feststellen, daß für die katalyt. Zers. von H_2O_2 unter B. von O_3 Wismut am wirksamsten ist. (Ztschr. f. anal. Ch. 64. 9—13. Wien, Techn. Hochschule.) HORST.

E. Rupp, W. Wegner und P. Maiß, *Alkalimetrische Bestimmung von Chlor- und Bromwasser nebst Anmerkung betr. Jodlösungen*. Man kann Cl_2 u. Br_2 mit H_2O_2 -haltiger Lauge glatt zu Alkalichlorid bzw. -bromid umsetzen:



das säureempfindliche Hypobalogenit ist damit ausgeschaltet. Man fügt zur Mischung eines geeignet bemessenen Vol. n.- oder $\frac{1}{10}$ -n.-Lauge u. H_2O_2 , die Halogenlsg. u. titriert den Laugenüberschuß zurück; diese Reihenfolge ist einzuhalten. Der Säuregehalt des H_2O_2 ist nötigenfalls durch Blindversuch zu ermitteln. Indicator Methylrot. *Chlorwasser.* Man mischt 50 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Lauge mit 3 ccm (oder g) H_2O_2 (3%), läßt 25 ccm (oder g) Cl_2 -W. hinzufließen, treibt O_2 durch Umschwenken aus u. titriert mit $\frac{1}{10}$ -n. Säure auf Umschlag; es dürfen nicht mehr als 14,7—21,8 ccm erforderlich sein, gleich 0,4—0,5% Cl_2 . Von HCl-haltigem Cl_2 -W. sind 25 ccm bis zum Verschwinden des Cl_2 -Geruches aufzukochen u. mit $\frac{1}{10}$ -n. Lauge zu neutralisieren; dieses Laugenvol. ist obigem Säurerückverbrauch hinzuzuzählen. — *Brom u. Bromwasser.* Man bereitet eine ca. 0,5%ig. wss. Verd., d. h. eine Lsg., die in 1 cm dicker Schicht scherrygelb erscheint; 25 ccm (g) der Lsg. fügt man zu einem Gemisch aus 25 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Lauge u. 3 ccm (g) H_2O_2 , treibt durch Umschwenken O_2 aus u. titriert mit $\frac{1}{10}$ -n. Säure auf Umschlag. — Die Best. von Jod u. Jodlsgg. nach obigem Prinzip versagt, da in der alkal. Jodlsg. neben Hypojodit auch etwas Jodat entsteht, das sich der Red. durch H_2O_2 entzieht u. mit H_2 -Ionen nach $HJO_2 + 5HJ = 6J + 3H_2O$ reagiert; die Resultate fallen um ca. 2% zu niedrig aus. (Arch. der Pharm. 262. 3—7. Breslau, Pharm. Inst.) DIETZE.

Josef Kuntz, *Der Nachweis von Chlor, Brom und Jod in Gemischen.* Vf. bespricht zahlreiche Methoden zur Best. der Halogene in Gemischen, von denen die erstmals von G. VORTMANN gemachte Beobachtung, daß sich $AgCl$ mit Na_2AsO_3 vollständig in Ag_2AsO_3 umsetzt, das im Überschuß von Na_2AsO_3 l. ist, während $AgBr$ u. AgJ an der Rk. nicht teilnehmen, prakt. bedeutsam ist. Diese Methode, die zwar in der Literatur fast unbeachtet blieb, scheint ein geeigneter Weg zur quantitativen Trennung von Cl , Br u. J zu sein. (Ztschr. f. anal. Ch. 64. 50—56. Wien, Techn. Hochschule.) HORST.

V. Auger, *Neuer Fortschritt bei der titrimetrischen Bestimmung der Ammoniumsalze.* Vf. hat ein Verf. ausgearbeitet, das auf der Braunfärbung von Nessler's Reagens durch NH_3 in Ggw. von freiem Alkalihydroxyd beruht. Die Braunfärbung tritt erst dann auf, wenn das gesamte an das NH_4^+ gebundene Anion durch das Alkalihydroxyd verbraucht u. ein Überschuß von letzterem vorhanden ist. Über die Genauigkeit geben die beigelegten Analysen Aufschluß. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 1081—82.) ENSZLIN.

A. Brinkl und M. Behr, *Die quantitative Bestimmung der unterphosphorigen und phosphorigen Säure mit Jodsäure.* (Vgl. MOSER u. BRUKL, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 121. 73; C. 1922. III. 472.) Die HNO_3 - u. HCl-freie Lsg. dieser Säuren wird mit H_2SO_4 angesäuert, mit 2 $\frac{1}{2}$ % Jodsäure versetzt (für 0,1 g H_3PO_3 , 0,25 g Jodsäure; für H_3PO_4 die Hälfte) u. erhitzt, bis das gebildete J ausgekocht u. die Fl. farblos ist. Nach Abkühlung u. Zusatz der fünffachen Menge KJ titriert man mit $Na_2S_2O_3$. Die Trennung der beiden Säuren nebeneinander erfolgt, indem man mit alkoh. KOH zur Trockne dampft, mit A. aufnimmt u. 2 Stdn. stehen läßt, um das K-Salz der H_3PO_3 in Lsg. zu bringen. Man filtriert vom K-Salz der phosphorigen Säure ab u. bestimmt im Filtrat die H_3PO_4 durch Oxydation mit Jodsäure. (Ztschr. f. anal. Ch. 64. 23—28. Wien, Techn. Hochschule.) HORST.

T. Callan, *Die Benutzung von Bleikathoden bei der elektrolytischen Methode zur Bestimmung kleiner Mengen Arsenik.* Pb-Kathoden, die dauernd, oder nur einige Stdn. hintereinander zur elektrolyt. B. von AsH_3 aus As_2O_3 -Lsgg. benutzt werden, zeigen sehr oft Wirkungsunterschiede, die das Ergebnis der Analyse beeinträchtigen. Nach den Unterss. des Vfs. beruht diese Erscheinung darauf, daß die Kathode sich in der schwefelsauren Lsg. mit einer Schicht von $PbSO_4$ oder bas. Sulfat bedeckt. Durch Behandeln mit verd. HNO_3 kann die Schicht beseitigt u. die Wirksamkeit der Kathode wiederhergestellt werden. Metall. Verunreinigungen, die sich eventuell

auf der Kathodenoberfläche befinden, können gleichfalls durch HNO_3 entfernt werden; in diesem Falle kann die Aktivierung der Kathode auch durch Zugabe von CdSO_4 bewirkt werden. „Chem. reines“ Pb eignet sich als Kathode für diesen Zweck weniger gut als nur „reines“ Pb. (Journ. Soc. Chem. Ind. 43 T. 168—70.) HA.

Carl Zerbe, *Über das Auswaschen der Kohlensäure aus kohlensäurehaltigen Gasgemischen durch Wasser unter Druck*. Besprechung der Versuchsergebnisse einer Arbeit von BLAIR, WHEELER u. REILLY (Journ. Soc. Chem. Ind. 42. T. 235; C. 1923. III. 1034.) Die Ergebnisse eigener Verss. mit techn. Wassergas, das 10% CO_2 enthielt, stimmen mit denen dieser Vff. überein. (Brennstoffchemie 5. 53—56. Mühlheim-Ruhr, Kaiser WILHELM Inst. f. Kohlenforsch.) TROPSCH.

A. Costantino, *Anordnung zur Luftzirkulation für die volumetrische Bestimmung einer kleinen Menge Kohlendioxyd*. Es wird eine Anordnung beschrieben u. abgebildet, um nach der Costantinoschen Anordnung zur Best. von freier u. gebundener (durch H_2SO_4 freizumachender) CO_2 in Fll. mittels einer Rotationspumpe einen kräftigen Luftstrom in einem geschlossenen System kreisen zu lassen. Ein durch Hähne verschließbarer Nebenweg durch ein Gefäß mit KOH u. Natronkalk dient dazu, den Luftstrom, ehe er durch die Fl. geht, CO_2 -frei zu machen. (Arch. ital. de biol. 72. 58—62. 1923. Pisa, Univ.; Ber. ges. Physiol. 24. 421. Ref. LOEWY.) SPIEGEL.

Hans Müller, *Eine jodometrische Bestimmung des Natriums*. (Vgl. Helv. chim. Acta 6. 1152; C. 1924. I. 2188.) Von den von BALINT u. PETOW (Biochem. Ztschr. 145. 242; C. 1924. I. 2722) angeführten Fehlerquellen ist namentlich die Wahl der Glassorte zu beachten. (Biochem. Ztschr. 147. 356—57. Basel, Univ.) WOLFF.

Erich Müller und Rudolf Wertheim, *Die elektrometrische Bestimmung von Barium allein und neben Calcium*. (Vgl. S. 736.) Das Prinzip der Methode: die Ba-Lsg. wird mit einem Überschuß von K_2SO_4 gefällt, zur Fl. ein Überschuß von $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ zugesetzt, die Fällung durch Alkoholzusatz vervollständigt, das Filtrat mit $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ titriert (vgl. MÜLLER, Die elektrometr. Maßanalyse, 2.—3. Aufl., S. 125). Aus den bekannten Ferrocyanid-, K_2SO_4 - u. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Mengen wird die Bariumsalzmenge berechnet. Die Ggw. von Ca-Salzen stört nicht; Sr-Salze stören. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 135 269—72. Dresden, Techn. Hochsch.) BIKERMAN.

D. v. Deseö, *Beitrag zur colorimetrischen Eisenbestimmung*. Fehler bei der Fe-Best. nach AUTENRIETH u. FUNK (Münch. med. Wchschr. 59. 765 [1912]) an pigmentierten Knochen beruhen auf Ggw. der Phosphate. Dieser Fehler kann durch Erhitzen mit HCl vermieden werden. (Biochem. Ztschr. 146. 323—27. Budapest, Tierärztl. Hochsch.) A. R. F. HESSE.

G. Fontès und L. Thivolle, *Mikroanalytische Trennung von Eisen und Phosphorsäure*. (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4.] 33. 844; C. 1923. IV. 701.) Nachstehende Methode gestattet die Best. von Fe in Ggw. eines 1—5-fachen Überschusses von H_2PO_4 bei Abwesenheit von Cu, Ni u. Co. Die Probe wird am besten in HNO_3 gel., ein bestimmtes Vol. (0,1—1,5 mg Fe enthaltend) in einen mit Capillare versehenen Kolben gebracht, nach Zugabe einiger Tropfen 0,5% ig. alkoh. Lsg. von Dimethylaminoazobenzol mit NH_4OH genau neutralisiert, mit 10% ig. HNO_3 angesäuert. Die erhaltene Lsg. wird mit 100—200 mg $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (Zn-frei!) reduziert (Entfärbung des Indicators) u. mit 1 ccm 6% ig. Eg.- α Nitroso- β -Naphthollsg. versetzt (Grünfärbung), nach Mischen läßt man kurze Zeit stehen u. gibt 0,5 ccm-Naphthollsg. hinzu; bildet sich hierbei nach kurzem Stehen kein Nd., so wird wiederholt Naphthollsg. zugegeben. Man sammelt den Nd auf einem Büchnertrichter (asche-freies Filter), wäscht mit W., 30% ig. CH_3COOH , dann wieder mit W. Die Best. des Fe im Nd. geschieht nach der l. c. angegebenen Art. Die Red. des Fe durch H_2 wird vorteilhaft so lange fortgesetzt, bis die Kontraktion beendet ist; darauf wird gel. in 40 g $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 + 60$ ccm NaOH (D. 1,36) + 100 ccm W. u. bis

zum Verschwinden des NH_3 gekocht; nach Abkühlen setzt man 200 ccm W. + 250 ccm H_3PO_4 (D. 1,38) + 1 g CuCO_3 (oder CuSO_4) hinzu, läßt 15 Min. beim Kp. u. füllt nach Abkühlen auf 1000 ccm auf. (Bull. Soc. Chim. de France [4.] 35. 641–44. Straßburg, Univ.) HABERLAND.

Leon J. Wise und L. H. Rudesill, *Bestimmung des Schwefelgehaltes im Eisen* Beschreibung der Best. von S mittels HCl (1 : 1), welche den S in H_2S überführt, der unter Anwendung von CdCl_2 u. J mit Stärke als Indicator titriert wird. (Foundry 52. 347–48.) FRANCKENSTEIN.

Robert H. Canfield, „Phosphor Prints“. Ein neues Verfahren, um Phosphor-ausscheidungen im Stahl festzustellen. Vf. schlägt folgende Lsg. vor, in welche der zu untersuchende sauber abgeschmirgelte Stahl eingetaucht wird: 5 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, 1,5 g CuCl_2 in 12 ccm b. W. lösen, 6 g FeCl_3 , 150 ccm CH_3OH , hierzu 1 ccm HNO_3 . (Chem. Metallurg. Engineering 30. 470. JOHNS HOPKINS Univ.) FRCKST.

Karl Breisoh, *Die elektrolytische Zinkabscheidung aus alkalischer Lösung und ihre Anwendung zu Schnelltrennungen*. Vf. beschreibt die Vorgänge der Zn-Abscheidung in nitrathaltiger Lsg., die mit bis jetzt noch nicht aufgeklärten Schwierigkeiten verknüpft ist, welche vermutlich auf der Herabsetzung des H-Abscheidungspotentials (durch die depolarisierende Wrkg. des Nitrat-Ions) unter das des Zn beruhen. Doch wurde ein brauchbares Reduktionsmittel im Paraformaldehyd gefunden, der sich in h. Fl. unter Depolymerisation rasch löst und mit HNO_3 reagiert gemäß: $4\text{HNO}_3 + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{NO}$, wodurch keine Rk.-Prodd. in der Lsg. verbleiben. Ggw. von etwa 8% HCl oder 11% H_2SO_4 ist notwendig. In verd. Lsgg. kann man den Aldehydüberschuß unter Vermeidung der Verharzung nur entfernen, indem man H_2O_2 in alkal. Lsg. zur Oxydation verwendet. Die Elektrolyse liefert sonst um 5% zu hohe Werte. Verwendet wurden mit Vorteil Silberdrahtnetzkathoden. Hohe Werte haben häufig ihren Grund in dem Fe-Gehalt des verwendeten Alkalihydroxyds. Vf. zeigt, daß dieser Weg der Zn-Best. als durchaus gangbar betrachtet u. empfohlen werden kann, zumal Methoden mitgeteilt werden, die eine rasche Trennung des Zn von Ni, Al u. Fe ermöglichen. (Ztschr. f. anal. Ch. 64. 13–23. Berndorfer Metallwarenfabrik A. Krupp A. G., Berndorf N. Ö.) HORST.

A. Kling, A. Lassieur und Frau Lassieur, *Untersuchung über die Trennung des Aluminiums und des Eisens von Zink, Mangan und Nickel nach der Acetatmethode*. Die quantitative Abscheidung der bas. Salze aus verd. Lsgg. von Acetaten beim Kochen beginnt für Al bei $\text{pH} = 5,2$ u. ist noch bis $\text{pH} = 8,2$ möglich; eine Filtration des bei $\text{pH} = 5,2$ gefällten Nd. gelingt nur, wenn der Lsg. vorhin Filtrierpapierfetzen zugesetzt sind. Die Fällung des Fe ist bei $\text{pH} = 4,1$ vollständig, die des Mn bei $\text{pH} = 8,5$, Zn bei $\text{pH} = 6,0$, Ni bei $\text{pH} = 6,1$. Al kann von Mn u. Zn getrennt werden, wenn die pH möglichst nah an 5,2 gehalten wird: man benutzt Methylrot als Indicator, dessen Farbumschlag zwischen $\text{pH} = 5,2$ u. 5,6 erfolgt; Zusatz von NaCl erleichtert die Filtration des Nd. Ni wird vom Al-Nd. bei allen Säuregraden mitgerissen. Fe kann von Zn u. Ni getrennt werden; die Anwendung von Indicatoren ist aber durch die Färbung der Lsg. verhindert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 1551–52.) BIKERMAN.

L. W. Winkler, *Bestimmung des Kupfers als Cuprojodid*. Vf. teilt ein Verf. mit zur Best. des Cu auch in Ggw. von Mg, Zn, Mn, Co u. Ni, das darauf beruht, daß aus sd. CuCl_2 - oder CuSO_4 -Lsg. mit einem Überschuß von Alkalijodidlsg. nach Zusatz von Na_2S Cu quantitativ gefällt wird, und gibt die kleinen Verbesserungswerte an. Alkalichloride beeinflussen das Ergebnis nicht. Pb darf nicht zugegen sein; Fe^{++} stört nicht, wenn von Anfang an HCl u. SO_2 zugegen ist. Das Verf. eignet sich zur Best. von Cu in rohem CuSO_4 . In Ggw. von

wenig Cd ist das Ergebnis einwandfrei. (Ztschr. f. anal. Ch. 63. 324—30. Budapest.) JUNG.

Gustav Luff, *Bestimmung und Trennung des Wismuts auf Grund der Hydrolyse*. Vf. hat die hydrolyt. Abscheidung des Bi als bas. Nitrat (vgl. LÖWE, Journ. f. prakt. Ch. 74. 344) zu einer Glasgefäßmethode u. zur Trennung von Pb, Cd u. Cu umgestaltet. Die Abscheidung ist vollständig, wenn pro 100 ccm nicht über 0,1—0,2 ccm n. HNO₃ anwesend sind. Die Ggw. von NH₄NO₃ stört. Man neutralisiert die Lsg. gegen Methylorange, löst den Nd. durch Kochen mit einem geringen Überschuß HNO₃ u. vermindert durch Einlauf von Alkali die Säure. Die Best. des Pb erfolgte als PbCrO₄ oder PbSO₄, des Cu als CuSCN; Cd wurde zunächst als CdS abgeschieden u. als CdSO₄ oder Cd₃P₂O₇ bestimmt. — Nach einem 2. Verf. wird der Überschuß von HNO₃ durch Kochen mit NaNO₂ weggenommen; hierbei stört NH₄NO₃ nicht, bei Abwesenheit bewirkt Verlängerung der Kochdauer Mitreißen von Pb. — Das von ROSE (Pogg. Ann. 110. 425) eingeführte Verf. zur Best. als O=BiCl ist für die Bi-Pb-Trennung nicht geeignet. Die Lsg. des beim Neutralisieren gebildeten Nd. gelingt mit HN₃Cl + HCl oder durch geeignetes Kochen mit HCl. Beim Arbeiten mit NH₄Cl ist das Mitreißen von Pb nicht ganz zu vermeiden. Das abgeänderte Verf. ist eine gute Trennungsmethode von Pb, Cu u. Cd. — Die Abscheidung als basisches Sulfat ermöglicht die Trennung von Cu u. Cd. Die mit NaHCO₃ neutralisierte salpetersaure Lsg. wird mit H₂SO₄ 1:10 tropfenweise geklärt u. unter Kochen mit W. verd. Bi₂O₃·SO₃·H₂O behält sein Krystallw. bei 100° u. bildet eine gute Wägungsform mit dem Bi-Faktor 0,7402. Bei höherer Temp. gibt es W. u. SO₃ ab; durch Glühen auf dem Gebläse geht es in Bi₂O₃ über. (Ztschr. f. anal. Ch. 63. 330—48. Nürnberg.) JUNG.

Gnndis Rotter, *Über eine neue Trennung von Quecksilber und Cadmium mit Hilfe von Pyridin*. Vf. konnte feststellen, daß das verschiedene Verh. von Cd- u. Hg-Salzen gegenüber einer Rhodanid-Pyridinmischung zur Trennung dieser beiden Elemente geeignet ist, da Cd als [CdPy₂]·(CNS), quantitativ ausfällt, während Hg als komplexe Rhodanverb. in Lsg. bleibt. Vf. empfiehlt folgende Arbeitsvorschrift: Die Lsg. der Metallsalze wird mit CNSNH₄ im Überschuß versetzt, erwärmt, nach dem Erkalten mit Pyridin (1:3) versetzt u. etwa 1 Stde. stehen lassen, dekantiert, filtriert u. gewaschen. Eine Umfällung ist wegen mitgerissenem Hg-Salz empfehlenswert. In den vereinigten Filtraten wird das Hg in bekannter Weise als Sulfid bestimmt. Der Cd-Nd. wird auf dem Filter mit verd. HNO₃ gelöst, die Lsg. in gewogenem Quarztiegel zur Trockne eingedampft, die organ. Sbst. durch vorsichtiges Glühen zerstört. Durch Abrauchen mit H₂SO₄ wird Cd als Sulfat bestimmt. Diese Trennungsmethode ist vor allem der immer noch empfohlenen Trennung von Cd u. Hg auf Grund der verschiedenen Löslichkeit der Sulfide vorzuziehen, da es nicht gelingt, HgS frei von CdS zu erhalten. (Ztschr. f. anal. Ch. 64. 102—6. Wien, Univ.) HORST.

Antonín Jilek, *Studie über gravimetrische und titrimetrische Zinnbestimmungen mit Rücksicht auf Analysen von Legierungen*. Vf. fand, daß die Methode von CZERWEK (Ztschr. f. anal. Ch. 45. 505; C. 1906. II. 911) bei Lagermetallen viel zu hohe Werte für Sn liefert. Befriedigende Resultate wurden dagegen durch einige Modifikationen des Vfs. erzielt. 1. Man verwendet die doppelten Mengen der von CZERWEK angegebenen Reagenzien also: 12 g Weinsäure, 30 ccm HNO₃ (D. 1,4), 30 ccm W., 2 ccm 45%ig. H₂PO₄ u. 600 ccm h. W. (Lsg. A) u. die folgende Waschl.: 10 g Weinsäure, 25 ccm HNO₃ (D. 1,4), 2 ccm 45%ig. H₂PO₄ u. W. auf 500 ccm (Lsg. B). 2. Wenn man bei Legierungen mit 2—5% Sn 0,5 g zur Analyse verwendet, in der von CZERWEK angegebenen Fl. löst u. zum Auswaschen 6 g Weinsäure, 15 ccm HNO₃ (D. 1,4), 1 ccm 45%ig. H₂PO₄ u. W. auf 300 ccm benutzt. Bei Legierungen mit 14—30% Sn wägt man 0,5 g ab u. verwendet die Lsgg. A

u. B; enthält die Legierung 30—75% Sn, so werden nur 0,25 g abgewogen u. wie im vorhergehenden Falle verfahren. Für Rohzinn wägt man 0,15—0,20 g ab u. arbeitet ebenso. Beim Einhalten dieser Konz.-Bedingungen wurde bei Legierungen mit 2%—14%—50% Sn um 0,08—0,3% mehr, bei Legierungen mit ca. 70% Sn um 0,4—0,5% mehr Sn gefunden. Aus Schwefelalkalilsgg. wird das Sn entweder durch Ausäuern mit H_2SO_4 u. Wägen als SnO_2 bestimmt oder man verwendet vorteilhaft die elektrolyt. Methode von CLASSEN (in A. FISCHER, Elektroanalyt. Schnellmethoden, S. 217). (Chemické Listy 17. 7—11. 24—27. 53—56. 85—87. 1923.)

STOJANOVA.

R. Doht, Schwefelwasserstoff im Entstehungszustand zur Bestimmung von Platin und Kupfer. Die das Pt als H_2PtCl_6 enthaltende HNO_3 -freie Lsg. wird mit 5 ccm konz. HCl u. 30 ccm einer 10% Lsg. von Na_3PO_4 versetzt u. zum Sieden erwärmt. Hierzu fügt man allmählich 30 ccm einer 3% Lsg. von H_2SO_4 . Als bald scheidet sich PtS_2 dunkelbraun ab. Nach einigem Digerieren auf dem Wasserbad mit kleinen Anteilen der beiden Lsgg. kann der Nd. gut filtriert u. verascht werden. Die Abscheidung des Pt als Sulfid bei dieser Rk. dürfte auf der vorübergehenden B. von hydroschwefliger Säure beruhen, die aber sofort zerfällt, indem sie mit der unterphosphorigen Säure unter B. von H_2S u. S reagiert: $H_2S_2O_4 + 2H_3PO_2 = 2H_3PO_4 + H_2S + S$. Der H_2S in statu nascendi bewirkt hierbei die Fällung des Pt als PtS_2 . Diese Feststellung des Vf. bietet eine wertvolle Ergänzung der bereits von MOSER u. NIESSNER (vgl. Ztschr. f. anal. Ch. 63. 240; C. 1924. I. 1067) gefundenen Verwendung der unterphosphorigen Säure in der Gewichtsanalyse zur Trennung von Au u. Pt. Auch für Cu findet diese Best. eine analoge Verwendung u. Erklärung. (Ztschr. f. anal. Ch. 64. 37—40. Labor. der Dynamit-Nobel-A. G., Preßburg.)

HORST.

Organische Substanzen.

A. Kling und **A. Lassieur**, Nachweis und Bestimmung der Weinsäure. Die Kritik, die FRANÇOIS u. LORMAND (Ann. Chim. analyt. appl. [2] 6. 33; C. 1924. I. 1838) an dem Verf. der Best. der Weinsäure als Ca-Racemat üben, ist unzutreffend, u. das neue Verf., das sie dafür angeben (l. c.), bietet keine Vorteile gegenüber dem Racematverf. (Ann. Chim. analyt. appl. [2] 6. 103—4.) RÜHLE.

B. M. Margosches u. **Wilhelm Hinner**, Über die Möglichkeit einer Bestimmung von Fumar- und Maleinsäure auf halogenometrischem Wege. Beitrag zur Kenntnis des Sättigungsvermögens von Lückenbindungen. Es wurde häufig beobachtet, daß für ungesätt. organ. Verbb. die Methoden der Addition von Halogen versagen (vgl. Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. 44. 97; C. 1924. I. 2648). Mit der Hüblschen bezw. Wollerschen Jodlsg. geben Fumar- u. Maleinsäure die Jodzahl Null. Ebenso mit der Wijsschen Jodchlor-Eisessig-Lsg. Der Grund hierfür ist die Hinderung, welche negative Gruppen in der Nachbarschaft zu Kohlenstofflückenbindungen ausüben. Während es gelang, mit wss. Bromid-Bromat-Schwefelsäurelsg. bei der Croton- u. Zimtsäure die Bromzahl-Best. durchzuführen, versagte dies bei der Fumar- u. Maleinsäure. Ebenso indifferent verhielten sich eine Brom- CCl_4 - u. eine Brom-Eg-Lsg. Vf. strebten an, durch Änderung der Zus. der Bromlsgg. die Addition von Halogen an diese beiden Säuren zu erzwingen. Bei Verss. in dieser Richtung zeigte sich, daß ein geringer Zusatz von Alkalilauge zu einer Brom-Bromidlsg. reaktionsbeschleunigend wirkt u. zu den berechneten Werten der Br-Addition führt. Geringe Mengen Säure dagegen führen hier durch Erhöhung der $[H^+]$ zu einer Hemmung der Rk. Die begünstigende Wrkg. des Alkalizusatzes beruht auf der Neutralisation der HBr, die im Sinne von: $Br_2 + HOH \rightleftharpoons BrOH + HBr$ neben unterbromiger Säure bei der Hydrolyse des Br entsteht u. die Addition der unterbromigen Säure stört. Die übliche Bromtitration durch Br-Addition

kommt demnach hier nicht in Betracht, da im Falle der Fumar- u. Maleinsäure Br u. OH addiert werden, was eine modifizierte Berechnung der Analysenwerte erfordert. Bei Anwendung von Bromid-Bromatlg. wurden brauchbare Werte erhalten, als der Säurezusatz auf eine sehr geringe Menge beschränkt war (10 ccm $\frac{1}{10}$ n. HCl). Vf. stellten ferner mit *Crotonsäure* vergleichende Verss. an, die ergaben, daß hier die Konz.-Bedingungen nicht so scharf eingehalten zu werden brauchen, um zu brauchbaren Zahlen zu kommen. Im Original findet man eine sorgfältige Übersicht der in der Literatur beschriebenen Arbeiten über Halogenaddition an ungesätt. Säuren. (Ztschr. f. anal. Ch. 64. 61—72, Brünn, Deutsche Techn. Hochschule.)

HORST.

Erich Müller, *Die elektrometrische Titration der Ferricyanwasserstoffsäure mit Jodkalium*. Die Rk. $2\text{Fe}(\text{CN})_6''' + 2\text{J} = 2\text{Fe}(\text{CN})_6'''' + \text{J}_2$ verläuft quantitativ nach rechts, wenn das $\text{Fe}(\text{CN})_6''''$ durch zugesetztes ZnSO_4 als swl. $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ entfernt wird. Die Abnahme der J'-Konz. zeigt eine Pt-Netzelektrode an. Es erwies sich als zweckmäßiger, die zu untersuchende Ferricyankaliumlg. in die mit ZnSO_4 versetzte bekannte Jodidlsg. einfließen zu lassen. Die Genauigkeit: 0,01 ccm. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 135. 265—68. Dresden, Techn. Hochsch.) BIKERMAN.

Paul F. Schmidt und B. Rasso, *Zur Analyse des Berlinerblaus*. Zur Trennung des $\text{Fe}(\text{CN})_6''''$ vom Fe''' wird das Berlinerblau mit 10% ig. KOH behandelt u. vom $\text{Fe}(\text{OH})_3$ abfiltriert. Zur Best. des $\text{Fe}(\text{CN})_6$ im Filtrat befriedigte das Verf. von MECKLENBURG (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 67. 312; C. 1910. II. 1565.) Die direkte Titration mit Permanganat u. das Verf. von RUPP u. SCHIEDT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 2430 [1907]) gab keine einwandfreien Werte. Das $\text{Fe}(\text{OH})_3$ wurde mit h. verd. H_2SO_4 gel., mit amalgamiertem Zn reduziert u. mit Permanganat titriert. Zur Best. des Gesamt-Fe u. des K wurde Cyanid an der Lnft geglüht, der Rückstand mit HNO_3 befeuchtet u. geglüht. Etwa 1 mg Fe bleibt komplex gebunden u. scheidet sich erst beim Glühen des K_2SO_4 aus. Der Glührückstand wird mit HCl gel., Fe mit NH_4OH gefällt, im Filtrat K als Sulfat bestimmt. Bei der Best. des W. durch Trocknen bis 110° ergeben sich Unstimmigkeiten durch Oxydation. Konstanz der Werte erhält man im Vakuum bei 90° . Vollständig läßt sich W. nur austreiben beim Erhitzen im Rohr mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ u. Auffangen in CaCl_2 -Rohr. Vf. haben die Farbstärke verglichen in Aufstrichen mit 20 Teilen BaSO_4 u. W. Reines, fast K-freies Berlinerblau besitzt geringere Farbstärke als Sorten der Technik. Aus den Analysen ergibt sich, daß Berlinerblau ein Ferroferricyanür (NB! Druckfehler im Original: Ferriferrocyanür) ist, in dem ein Teil des Fe''' durch K vertreten ist u. das 2 Mol. W. intramolekular gebunden enthält. (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 333—34.)

JUNG.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

R. V. Allison und J. W. Shive, *Mikroprobenahme für die Bestimmung von gelöstem Sauerstoff*. Die Vorr. gestattet Entnahme möglichst kleiner Mengen Fl. aus Versuchskulturen für Pflanzen bei möglichst geringer Berührung mit der atmosphär. Luft. In eine 25—30 ccm fassende Pulverflasche mit doppelt durchbohrtem Stopfen wird durch Saugen an einem längeren Schlauch, der sich an kursem Glasrohrwinkelstück befindet, Fl. eingesaugt mittels eines zweiten, bis auf den Boden der Flasche reichenden Glasrohrs, das oben durch kurzen, mit Quetschhahn verschließbaren Gummischlauch mit einer 2-mal rechtwinklig gebogenen Glasröhre verbunden ist. Man läßt dann den längeren Schlauch als Heber wirken, bis die erste Füllung der Flasche durch eine zweite, mit Luft nicht in Berührung gekommene verdrängt ist. Dann vertauscht man schnell das kurze Winkelstück mit einer 1 ccm-Pipette mit Graduierung in $\frac{1}{100}$ ccm u. läßt aus ihr durch Regulierung des Quetschhahnes die nach Winklers Verf. erforderlichen Reagenzien

einlaufen. (Soil science 15. 489—91. 1923. New Jersey, Agric. exp. stat.; Ber. ges. Physiol. 24. 336—37. 1924. Ref. DÖRRIES.) SPIEGEL.

G. B. Zanda, *Die Untersuchung auf Kupfer in den tierischen Geweben mittels Hämatoxylin*. Kleinste Cu-Mengen, bis herunter zu 1:10 Millionen, lassen sich in mit Essigsäure entweißtem Organbrei durch die Blaufärbung mit Hämatoxylin nachweisen. Gesunde Hunde hatten nach 48-std. Fasten schwachen Cu-Gehalt in Muskel, Nieren, Milz, Leber (hier anscheinend am stärksten) u. Herz, Gehirn war zweifelhaft, Pankreas, Magen u. Darm, Blutserum, Urin, Galle waren negativ. Einige Stdn. nach intraperitonealer Einspritzung von 1 g Cu-Sulfat in 50 ccm W. hatten außer dem stark mit der Lsg. imprägnierten Magendarmkanal Milz u. Leber die stärkste Cu-Rk., alle übrigen Organe schwache, Blasenharn keine. Nach 100 ccm solcher Cu-Lsg. subcutan hatten Milz, Niere, Leber u. Lunge reichlich Cu, die anderen Organe außer Pankreas schwache, dieses wie Galle u. Blasenharn waren negativ; ähnlich nach stomachaler Verabreichung solcher Lsg., sowie nach intravenöser Infusion von 0,25 g metall. Cu in 10 ccm konz. Zuckerlsg., sowie von 0,025%ig. kolloidaler Cu-Lsg. (Biochim. e terap. sperim. 10. 390—402. 1923. Cagliari, Univ.; Ber. ges. Physiol. 24. 296. 1924. Ref. LAQUER.) SPIEGEL.

Otto Fürth, *Kritisches und Experimentelles über die Ermittlung des Tyrosin-gehaltes von Proteinen*. II. (I. vgl. FÜRTH u. FLEISCHMANN, Biochem. Ztschr. 127. 137; C. 1922. II. 1044.) Gemeinsam mit W. Fleischmann u. Jos. Gudemann wurde ermittelt, daß die colorimetr. Best. des Tyrosins auf Grund der Diazork. nach HANKE u. KOESSLER (Journ. Biol. Chem. 50. 237; C. 1922. II. 609) wohl für reine Tyrosinlsgg. genaue Resultate gibt, durch Ggw. anderer Aminosäuren aber gehemmt wird. — Gemeinsam mit Josef Warkany wurde ermittelt, daß auch das Bromadditionsvermögen des Tyrosins nur als Orientierungsmittel, nicht aber als Methode zur Best. geeignet ist. Ferner wird gezeigt, daß weder die Farbenrk. mit Phosphormolybdänsäure (FOLIN u. LOONEY, Journ. Biol. Chem. 51. 431; C. 1922. IV. 349) noch die Millonsche Rk. eine zuverlässige Best. des Tyrosins ermöglichen. An Hand einer Tabelle der Ergebnisse verschiedener Autoren wird gezeigt, daß bei den meisten Proteinen sichere Angaben über den Tyrosin Gehalt fehlen; gesichert erscheinen die Angaben, daß *Gelatine* frei von Tyrosin ist u. daß Seidenfibrin 10 bis 11% enthält. (Biochem. Ztschr. 146. 259—74.) A. R. F. HESSE.

Otto Fürth und Zacharias Disohe, *Kritisches und Experimentelles über die Tryptophanbestimmung in Proteinen*. Bei der Best. des Tryptophans nach FÜRTH u. NOBEL bezw. FÜRTH u. LIEBEN (Biochem. Ztschr. 109. 103. 123; C. 1921. I. 61. II. 5), die auf Colorimetrierung der rotvioleiten Färbung beruht, welche Tryptophan mit Formaldehyd, HCl u. NaNO₂ gibt, ist die Intensität der Färbung im Vergleich mit einer Standardlsg. geringer, wenn das Protein nicht in nativem Zustand, sondern nach einer weitgehenden trypt. Verdauung oder nach langdauernder Alkalihydrolyse untersucht wird. Diese Erscheinung bleibt aus, wenn der Eiweißkörper (Fibrin) mit Pepsin (zu Wittepepton) abgebaut oder durch kurzdauernde Trypsinverdauung nur l. in W. gemacht war oder wenn er in h. konz. Alkali gel. wurde. Dies scheint nicht auf Zerstörung des Tryptophans zu beruhen; Tryptophan ist nämlich trotz seiner bekannten Empfindlichkeit gegen Trypsin oder Alkali bei Ggw. von Eiweißspaltprodd. gegen diese Reagentien sehr beständig. Der Fehler in den Bestst. wird auf den Einfluß des W. zurückgeführt. Neu beobachtet ist, daß beim Verdünnen der violetten Lsg. die Färbung nicht entsprechend der Verdünnung, sondern in schnellerem Tempo abnimmt. Die Intensität der Färbung hängt bei einer Lsg. von freiem Tryptophan stark von der Konz. der HCl ab, während im Eiweißmol. gebundenes Tryptophan davon unabhängig ist. Man kommt also bei Verwendung einer Vergleichslsg. von reinem Tryptophan bei Best. desselben im Eiweiß zu einer Überschätzung des Tryptophangehaltes. Vf. empfehlen jetzt folgende

Methode. Als Vergleichslsg. dient eine 5%ig. Lsg. von 24 Stdn. lang bei 80° getrocknetem Casein nach HAMMARSTEN in 30%ig. Kalilauge; diese Lsg. enthält 0,085% Tryptophan. In einem graduierten Reagensglas werden 2 ccm der Vergleichslsg. bzw. der 5%ig. Lsg. des Proteins in 30%ig. Lauge mit je einem Tropfen 2,5%ig. Formaldehydlsg. u. nach Umschütteln mit 15 ccm HCl ($d = 1,175$) versetzt u. durch Umgießen gemischt. Nach 10 Min. fügt man 10 Tropfen 0,05%ig. NaNO₂-Lsg. hinzu u. füllt auf 20 ccm auf. Durch weiteren tropfenweisen Zusatz von Nitrit überzeugt man sich, daß die Färbung maximal ist. Dann colorimetriert man nach Abfiltrieren des KCl unter Benutzung von Glasrögen nach FÜRTH u. NOBEL (l. c.). (Biochem. Ztschr. 146. 275—96. Wien, Univ.) A. R. F. HESSE.

H. Forster, *Zur mikrochemischen Bestimmung der Lipoide nach J. Bang.* (Vgl. MAAS, Biochem. Ztschr. 144. 379; C. 1924. I. 1838). Genaue Prüfung der Reagenzien u. sehr sorgfältiges Arbeiten sind notwendig, wofür Einzelbelege angeführt werden. (Biochem. Ztschr. 146. 562—63. Davos, Inst. f. Hochgeb.-Physiol.) WOLFF.

C. S. Smith und A. L. Brown, *Eine quantitative Methode zur Bestimmung des Gesamtphosphors im Blute.* 2 ccm Blut in Porzellanschale unter Rühren mit 10 ccm Mg(NO₃)₂-Lsg. (16 g MgO mit etwas W. u. 50 ccm konz. HNO₃ erhitzt, auf 100 ccm aufgefüllt) zur Trockne verdampft, verascht, mit 10—15 ccm W. u. 5 ccm konz. HCl gel., in Becherglas mit W. u. überschüssiger konz. HNO₃ versetzt, mit NH₃ neutralisiert, wieder mit HNO₃ angesäuert u. unter ständigem Rühren mit 25 ccm Molybdatlsg. (25 g Molybdänsäure in 100 ccm NH₃-Lsg., mit 300 ccm HNO₃ von D. 1,2 versetzt, mit W. auf 500 ccm aufgefüllt) versetzt. Nach 1 Stde. Filtrieren durch aschefreies Filter, Waschen mit 1%ig. Ca(NO₃)₂- (oder KNO₃?) -Lsg., Filter mit 30 ccm W. u. 30 ccm 1/10-n. NaOH-Lsg. bis zur Lsg. des Nd. behandelt, Überschuß von NaOH mit 1/10-n. HNO₃ titriert (Phenolphthalein). 1 ccm NaOH-Lsg. = 0,135 mg P. — Im menschlichen Blute wurden 0,055—0,060% P gefunden. (Journ. of laborat. and clin. med. 9, 203—5. 1923. Columbus, Ohio State Univ.; Ber. ges. Physiol. 24. 365. 1924. Ref. SCHMITZ.) SPIEGEL.

A. P. Briggs, *Einige Anwendungen der colorimetrischen Phosphatmethode.* Modifikation der Methode von BELL-DOISY (vgl. BRIGGS, Journ. Biol. Chem. 53. 13; C. 1922. IV. 729) für P-Best. (anorgan., hydrolysierbarer organ., gesamter in Säure l. P) im Blut u. Plasma. (Journ. Biol. Chem. 59. 255—64. St. Louis.) MÜ.

K. Dresel und H. Rothmann, *Zur Mikrobestimmung des Blutzuckers.* Das Verf. von HAGEDORN u. JENSEN (Biochem. Ztschr. 137. 92; C. 1923. IV. 490) ist dem von BANG überlegen. Man kann statt der Pipette aber auch hier Löschpapier u. Torsionswaage benutzen. (Biochem. Ztschr. 146. 538—39. Berlin, Charité.) WOLFF.

J. Khouri, *Bestimmung schwacher Oxalsäuremengen mit Anwendung auf die Bestimmung der Oxalsäure im Harn und Blutserum.* Das Verf. ist für Harn bereits beschrieben (vgl. Ann. Chim. analyt. appl. [2] 5. 205; C. 1924. I. 1425). Es ist auch für Blut verwendbar, das zuvor mit Trichloressigsäure zu enteiweißen ist. (Bull. de la soc. de chim. biol. 5. 926—29. 1923; Ber. ges. Physiol. 24. 475. 1924. Ref. SCHMITZ.) SPIEGEL.

Max Weintraut, *Bedeutung der Harnsäure-Bestimmung im Urin, besonders bei Gicht, verwandten Erkrankungen und harnsaurer Diathese.* Die Best. der Harnsäure ist stets notwendig u. wichtig, besonders ihr Verhältnis zu den sauren Phosphaten (Zernerscher Koeffizient) u. zum Harnstoff (Koeffizient der harnsauren Diathese). Ist die Ausscheidung erhöht, so kann dies in Verb. mit dem Koeffizienten der harnsauren Diathese auf diese, ferner auf Lebererkrankungen, Leukämie, perniciose, fieberhafte Erkrankungen u. a. hindeuten. Ist sie erniedrigt, so ist die Unters. zu wiederholen; eine verminderte Harnsäureausscheidung deutet, in Verb. mit dem Zernerschen Koeffizienten, auf eine Disposition zu Gicht u. verwandten

Erkrankungen hin. Ein zu niedriger Zernerscher Koeffizient hat aber auch dieselbe Bedeutung, wenn die Harnsäureausscheidung erhöht oder n. war. (Arch. der Pharm. 262. 48—52.) DIETZE.

George A. Buckmaster, *Eine Häutchenmethode zur Bestimmung der Reaktion der Körperflüssigkeiten mittels Indicatoren*. Die Fl. wird von einem dünnen Celluloidring von 11 mm innerem Durchmesser in Form einer dünnen Lamelle aufgenommen, mit 1 Tropfen Indicator vermischt u. mit ähnlich hergestellten Kontrolllamellen aus Pufferlsgg. im reflektierten Licht verglichen. Man kommt mit Spuren Fl. aus u. kann auch mit stark gefärbten Fl. wie Galle arbeiten. (Bristol med.-chirurg. Journ. 40. 175—81. 1923; Ber. ges. Physiol. 24. 290. 1924. Ref. GYEMANT.) SPIEGEL.

J. Stamm, *Über den generellen Nachweis flüchtiger Halogenverbindungen mit Hilfe des Beckmannschen Zerstäubers*. In der gerichtlich-chem. Praxis wird für den generellen Nachweis flüchtiger Halogenverbb. als wichtige Vorprobe die Methode von VITALI u. TORNANI angewendet, die darin beruht, daß das zu prüfende Destillat an durchstreichenden H_2 soviel des nachzuweisenden Giftes abgibt, daß jener angezündet mit einem in die Flamme ragenden Cu-Draht blaugrüne bis grüne Flammenfärbung liefert. Der verwendete App. hat Mängel; besser eignet sich der von BECKMANN (Ztschr. f. physik. Ch. 57. 641 [1907]) beschriebene chem. Zerstäuber, der aber zum Nachweis geringer Mengen von Halogenverbb. zu groß ist. Vf. ließ kleinere Zerstäuber von verschiedenen Dimensionen für entsprechende Mikrobrenner herstellen. Zerstäuber: Länge 10 cm, Durchmesser der U-Röhre 12 mm, Fassungsvermögen 23 cm W. — Brenner aus Messing: Höhe des Rohres 7 cm, Durchmesser 6 mm. Bei dem Vers. wird die Brenneröffnung mit einem Pt-Drahtnetz bedeckt u. 1—2 mm über demselben ein frisch ausgeglühtes Cu-Drahtnetz befestigt. Nach Entzündung des Gases läßt man die Flamme in Form eines 3 cm hohen Kegels unter W. über dem Cu-Drahtnetz brennen u. bringt bei Farblosigkeit das geöffnete Gefäß mit der zu untersuchenden Fl. in die Nähe der Zerstäuberöffnung; im selben Augenblick färbt sich der Flammenkegel über dem Cu-Drahtnetz, je nach der Menge des eingesogenen Dampfes intensiv blau, bläulichgrün bezw. grün. So konnte z. B. 0,00005 g Chlf. nachgewiesen werden. (Pharmacia 3. 1—4. Dorpat, Pharm. Inst. Sep.) DIETZE.

H. Zörnig, *Die vergleichende Pflanzenanatomie im Dienste der Untersuchung von Arzneidrogen auf Verfälschungen*. (Vgl. Schweiz. Apoth.-Ztg. 60. 701. 725; C. 1923. II. 434.) Überblick über die betreffende Literatur der letzten 10 Jahre. (Arch. d. Pharm. 262. 137—60.) SPIEGEL.

Hermann Kunz-Krause, *Zur Frage der Trennbarkeit von Kalium jodatum cryst. und Morphinum hydrochloricum pulv.* Bei der Wechselwrkg. von KJ u. Morphinhydrochlorid in wss. Lsg. entstehen der Wiedergewinnung des Morphins dadurch Schwierigkeiten, daß es sich als swl. Morphinhydrojodid, $C_{17}H_{19}O_5N \cdot HJ$ ausscheiden kann, das wechselnde MM. Krystallw. einschließen kann. (Pharm. Ztg. 68. 185—86. 1923. Dresden, Tierärztl. Hochsch.) DIETZE.

E. Rupp und P. Maß, *Die jodometrischen Bestimmungen des Arzneibuchs mit Anwendung hundertstel-normaler Maßflüssigkeiten*. Man kann die jodometr. Gehaltsbest. des D. A.-B. mit $\frac{1}{100}$ -n. Jodlsg. mindestens ebenso sicher ausführen wie mit $\frac{1}{10}$ -n. Lsg., vorausgesetzt daß die betreffenden Arbeitsvorschriften zweckmäßig umgestellt sind. Man bereitet die Lsg. aus 1,3 g Jod (Handwage), die man mit 2 g KJ in wenig W. auflöst u. dann zu 1 l anfüllt; Einstellung mit der normierten $\frac{1}{100}$ -n. Thiosulfatlsg. — Diese bereitet man aus 2,5 g reinem krystallisierten $Na_2S_2O_3$ u. 0,1 g $NaHCO_3$ (Handwage), die man zum l auflöst; Einstellung mit $KBrO_3$ -Lsg. (aus 1,6702 g im l), von der 5 ccm = 30 ccm $\frac{1}{100}$ -n. Thiosulfatlsg. — *Acid. arsenicosum*. 0,2 g As_2O_3 u. 1 g $NaHCO_3$ erwärmt man mit 10—20 ccm W. in 100 ccm-

Kolben über kleiner Flamme gelinde bis zur Lsg., läßt erkalten u. füllt zur Marke auf. 5 cem Lsg. müssen, nach Zusatz einiger cem Stärkelsg., 20 cem $\frac{1}{100}$ -n. Jodlsg. entfärben. — *Acid. carbolic. liquefact.* Man tropft in einen tarierten Kolben (100 cem) 9—10 Tropfen fl. Carbonsäure, bestimmt das Gewicht u. füllt mit W. zur Marke an; 10 cem dieser Lsg. verd. man nochmals auf 100 cem. 5 cem der Verdünnung versetzt man in Glasstopfenflasche mit 5 cem $\frac{1}{100}$ -KB rO_3 -Lsg. (D. A.-B.), einem Körnchen (mindestens 0,03 g) KBr u. 20 cem verd. H_2SO_4 , läßt nach Umschwenken 15 Min. verschlossen stehen, fügt 0,2 g KJ zu, schüttelt kräftig durch, spült Flaschenhals u. Stopfen mit 20 cem W. nach u. titriert mit $\frac{1}{100}$ -n. Thiosulfat. Verbrauchte Anzahl cem dieser Lsg. ist von 30 in Abzug zu bringen; Rest $\times 0,0001567$ = Phenol in 5 cem Verdünnung. — *Aqua chlorata.* In Glasstopfenflasche (100 cem) löst man 0,2—0,25 g KJ in 10 cem W., läßt 5 g (oder cem) Cl_2 -W. zuzießen, schüttelt kräftig durch, spült Stopfen mit 10 cem W. nach u. titriert mit $\frac{1}{100}$ -n. Thiosulfatlsg., von der 56,4—70,6 cem erforderlich sein müssen. — *Calcaria chlorata.* 2,5 g gut durchmischter Chlorkalk werden in 250 cem-Kolben mit W. gleichmäßig dünnbreiig angeschüttelt, dann füllt man zur Marke an, verschließt u. mischt 1 Min. lang durch. Zu Lsg. von 0,1—0,2 g KJ in 20 cem W. u. 30—50 Tropfen verd. HCl läßt man unter Umschwenken 5 cem der trüben Chlorkalklsg. (= 0,05 g Chlorkalk) fließen. Zur Bindung des ausgeschiedenen Jods sollen mindestens 35,2 cem $\frac{1}{100}$ -n. Thiosulfat erforderlich sein. — *Hydrogen. peroxydat.* 10 g (oder cem) H_2O_2 -Lsg. verd. man auf 100 cem, u. 10 cem davon abermals auf 100 cem. 10 cem der 2. Verdünnung (= 0,1 g) säuert man mit 30 Tropfen verd. H_2SO_4 an, fügt 0,1—0,2 g KJ zu, spült mit 10 cem W. nach u. titriert nach $\frac{1}{2}$ Std. mit $\frac{1}{100}$ -n. Thiosulfat, von dem mindestens 17,7 cem erforderlich sein sollen. — *Liquor Kalii arsenicosi.* 10 g Fowlersche Lsg. werden mit W. auf 100 g (oder cem) verd.; versetzt man 10 g (oder cem) der Verdünnung mit 0,1 g NaHCO_3 u. einigen cem Stärkelsg., so soll die Mischung 20 cem $\frac{1}{100}$ -n. Jodlsg. entfärben u. bei weiterem Zusatz von höchstens 0,1 cem dieser Lsg. sich dauernd blau färben. — *Pastilli Hydrarg. bichlorati.* Man wägt 2 Pastillen von je 1 g HgCl_2 -Sollgehalt oder 1 Pastille von 2 g Sollgehalt, zerreibt fein u. löst $\frac{1}{10}$ davon auf 100 cem in W.; in 20 cem Lsg. (= 0,04 g Soll) löst man 0,1 g KJ, versetzt mit 20—30 Tropfen NaOH u. unter Umschwenken mit 8—9 Tropfen HCHO-Lsg. u. 5 cem W., säuert nach 15 Min. mit 5 cem Essigsäure (30%) an u. läßt 25 cem $\frac{1}{100}$ -n. Jodlsg. zuzießen. Wenn, nach 10 Min., alles Hg gel. ist, so titriert man mit $\frac{1}{100}$ -n. Thiosulfat zurück, von dem höchstens 10,4 cem verbraucht werden sollen. — *Sirup. Ferri jodati.* Zu 0,5 g Sirup (gewogen) fügt man 10 Tropfen FeCl_3 -Lsg., mischt gut durch, läßt 1— $\frac{1}{2}$ Std. verschlossen stehen, spült mit 40—50 cem W. in eine Glasstopfenflasche, gibt 1 bis 2 cem H_3PO_4 u. 0,1 g KJ zu u. titriert mit $\frac{1}{100}$ -n. Thiosulfat, von dem nicht weniger als 15,8 u. nicht mehr als 16,2 cem verbraucht werden sollen. — *Tartarus stibiatus.* 0,2 g löst man in W. zu 100 cem auf; 20 cem Lsg. müssen nach Zusatz von ca. 0,05 g Weinsäure, ca. 0,15 g NaHCO_3 u. einigen cem Stärkelsg. 24 cem $\frac{1}{100}$ -n. Jodlsg. zur Blaufärbung erfordern. — *Tinctura Jodi.* 1 cem Tinktur wird mit ca. 0,05 g KJ in W. zu 100 cem gelöst; 20 cem dieser Verdünnung müssen zur Bindung des Jods 13,4—14,2 cem $\frac{1}{100}$ -n. Thiosulfat verbrauchen. — Zur Best. von Fe-Präparaten u. organ. Ae-Verbb. ist $\frac{1}{100}$ -n. Thiosulfat weniger geeignet. (Arch. der Pharm. 262. 8—13. Breslau, Pharm. Inst.)

DIETZE.

E. Rupp und G. Siebler, *Bromometrische Gehaltsbestimmung pharmazeutischer Arsenpräparate.* Verwendet wird eine KBrO_3 -Lsg. nach GYÖRBY (2,7837 g bei 110 bis 130° getrocknetes KBrO_3 im l) oder nach D. A.-B. (1,8702 g ebenso getrocknetes KBrO_3 im l), die gegen $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ oder $\frac{1}{10}$ -n. As_2O_3 eingestellt ist. *Acid. arsenicosi.* Man löst 0,3 g mit 1,5—2 g NaHCO_3 u. etwas W. warm u. verd. auf 100 cem; 20 cem Lsg. (= 0,06 g) verd. man auf ca. 100 cem, säuert mit 10 cem verd. HCl

an, erhitzt annähernd zum Sieden u. titriert nach Zusatz von 1 Tropfen Methylorange mit KBrO_3 auf farblos. 1 cem KBrO_3 (G.) = 0,001948 g As_2O_3 ; 1 cem KBrO_3 (A.) = 0,002969 g As_2O_3 . — *Liquor Kalii arsenicosi*. 5 g Lsg. kocht man mit 15 cem W. zur Verjagung des A. 5 Min., verd. auf ca. 100 cem, säuert an, erhitzt usw. wie oben. Sollverbrauch KBrO_3 (A.) 16,67—16,84 cem = 0,99—1% As_2O_3 . — Die jodometr. Best. ist bei diesen Präparaten vorzuziehen, vorausgesetzt daß $\frac{1}{100}$ -n. Lsgg. zur Hand sind. — *Dikaliumarsenat* (Macquersches Salz). 10 cem Lsg. 1 = 100 versetzt man im 50 cem-Kjeldahlkölbchen mit 0,5 g KCNS u. nach dessen Lsg. unter Umschwenken allmählich mit 5—10 cem konz. H_2SO_4 , erhitzt über kleiner Flamme, bis keine S-Tröpfchen mehr sichtbar sind (15—20 Min.), spült nach Abkühlung mit ca. 100 cem W. in einen Titrierkolben, verjagt durch 10 Min. langes Sieden SO_2 -Reste, fügt 1 Tropfen Methylorange zu u. titriert heiß mit KBrO_3 -Lsg. (1 cem A.-Lsg. = 0,003545 g K_2HAsO_4). — *Natrium arsenicum*, *Natrium acetylarsonicum* u. *Salvarsan*. 0,2 g spült man mit 10 cem konz. H_2SO_4 in ein 50 cem-Kjeldahlkölbchen, löst durch gelindes Ansäuern, versetzt nach dem Erkalten unter Umschütteln mit 1 g feinst gepulvertem KMnO_4 in kleinen Portionen u. nach beendeter Gasentw. ebenso mit 1 g KCNS . Hierauf wird der Kolben über kleiner Flamme erhitzt, bis der Kolbenhals durch das herabrinnende Kondensat rein gewaschen ist u. die S-Tröpfchen verschwunden sind (15—20 Min). Nach dem Abkühlen spült man mit ca. 100 cem W. in einen geräumigen Titrierkolben, verkocht 10 Min. die SO_2 -Reste u. titriert nach Zusatz von 1 Tropfen Methylorange mit KBrO_3 (1 cem A.-Lsg. = 0,0022488 g As). — *Natrium kakodylicum*. 0,2 g mischt man in einem 50 cem-Kjeldahlkölbchen mit 5 cem W., 10 cem konz. H_2SO_4 u. unter Umschwenken in kleinen Portionen mit 2,5 g feinst gepulvertem KMnO_4 (innen ca. 1 Min.), läßt, gelegentlich umschwenkend, 15 Min. stehen, erhitzt mit aufgesetztem Trichter 20 Min. zum Sieden, versetzt nach Erkaltung mit 2 g KCNS u. erhitzt nach Zugabe einiger Siedesteinchen mit freier Flamme wieder zum Sieden, bis kein S mehr wahrnehmbar ist. Nach dem Abkühlen spült man mit ca. 100 cem in einen geräumigen Titrierkolben, verkocht (10 Min.) SO_2 -Reste u. titriert nach Zusatz von 1 Tropfen Methylorange noch heiß mit KBrO_3 . (1 cem A. = 0,0048 g [CH_3] NaAsO_2). (Arch. der Pharm. 262. 14—17. Breslau, Pharm. Inst.)

DIETZE.

L. W. Winkler, *Ersatz des Chlor- und Schwefelwasserstoffwassers bei Arzneimittelprüfungen*. Anstatt des Cl_2 -W. kann zumeist eine mit reichlich CaCl_2 versetzte Chlorkalklsg. Verwendung finden: man reibt 20 g guten Chlorkalk (25%) mit 50 cem W. an, spült den Brei mit 150 cem W. in eine Flasche, läßt die verschlossene Flasche kühl über Nacht stehen, hebert 100 cem klare Fl. ab u. löst darin 100 g $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ auf; die Lsg. bewahrt man im Keller auf. Zum Gebrauch füllt man aus der Vorratsflasche ein Tropffläschchen von 10 cem Inhalt. Die Lsg. eignet sich zur Thalleiochinprobe, nicht aber zum Nachweis von Coffein oder Theobromin. — Anstatt des H_2S -W. benutzt man eine reichliche Menge Glycerin enthaltende *Natriumsulfid*-Lsg. Man löst 5 g $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in 10 cem W. u. fügt 35 g Glycerin hinzu; nach einigen Tagen gießt man die Lsg. durch einen mit W. angefeuchteten Wattebausch zum Entfernen von FeS -Spuren u. bewahrt wie die Chlorkalklsg. auf; zum Gebrauch verwendet man ein kleines Tropffläschchen. Die Lsg. hält sich jahrelang. (Pharm. Zentralhalle 65. 313—14. Budapest.)

DIETZE.

P. Guigues, *Cocain und Anisöl*. Spuren von Cocain wurden bei der Rk. von GUERBET in folgender Ausführung gefunden: den das freie Alkaloid enthaltenden Rückstand versetzt man mit 3—4 Tropfen rauchender HNO_3 , D. 1,49°, verdampft im W.-Bade, erwärmt den Rückstand mit 1 Tropfen SnCl_2 -Lsg. (10%) noch einige Minuten ebenso, gibt auf den erkalteten Rückstand 2 Tropfen NaNO_2 -Lsg. (1%) u. fügt nun 3—4 Tropfen β -Naphthol-Lsg. (1%) in Ammoniak (10%) zu, es entsteht

ein dem Goldschwefel ähnlicher Nd. — Ein auf Cocain zu prüfender, anisölhaltiger „Arac“, in dem aber die üblichen Reagenzien keine Rk. gaben, zeigte mit GUERBETS Reagens eine johannisbeerrote Färbung, die auf der Ggw. von verharztem Anisöl beruhte. (Bull. Sciences Pharmacol. 31. 258—59. Institut. de Chim. du Grand-Liban) DIETZE.

Max Arndt, Aachen, *Vorrichtung zum Abfangen von Gasproben und zum Überleiten derselben in einen Gasabsorptionsraum eines gasanalytischen Apparats*, dad. gek., daß die von dem Gaszuleitungsrohre durchdrungene Gaskammer sich unten an das Gaszuleitungsrohr konzent. umgebende Gasableitungsrohr anschließt u. zwischen beiden Rohren ein in bekannter Weise unten dauernd hydraul. verspermt bleibendes, die Gaszuleitung u. die Gasableitung voneinander trennendes Rohr eingeschaltet ist. — Die Vorr. kann leicht von schlammigen u. dgl. Ablagerungen gereinigt werden, die das Gasabfangvol. verringern oder Verstopfungen bewirken können. (D. R. P. 396528 Kl. 42i vom 28/2. 1922, ausg. 3/6. 1924.) KÜ.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik (Erfinder: **Paul Gmelin** und **Hermann Seiferheld**), Ludwigshafen a. Rh., *Messung und Registrierung des Heizwertes von Gasgemischen* mittels Verhören und des Gasgemisches in einer Flamme, dad. gek., daß die Wärmestrahlung der erzeugten Flamme unmittelbar mittels eines Bolometers aufgefangen u. von einem oder mehreren mit ihm verbundenen Meßinstrumenten angezeigt oder registriert wird. — 2. Vorr. zur Ausführung des Verf. nach Anspruch 1, dad. gek., daß in der Flamme ein feuerfester Körper von geringer Wärmekapazität angebracht ist, der die Strahlung der Flamme durch seine eigene Strahlung verstärkt. — Die strahlende Wärme bringt am Bolometer nur eine Erhöhung der Temp. von wenigen Graden hervor, so daß der bei den bekannten Verf. erhebliche Verschleiß an Meßinstrumenten sehr wesentlich verringert wird. (D. R. P. 387728 Kl. 42i vom 29/1. 1921, ausg. 5/1. 1924.) KÜHLING.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik (Erfinder: **Paul Gmelin**), Ludwigshafen a. Rh., *Messung der Zusammensetzung von Gas- und Dampfgemischen mittels mehrfacher Drosselung des strömenden Gemisches*, 1. dad. gek., daß das zwischen 2 Drosselungen erzeugte Druckgefälle größer gehalten wird, als es für die größtmögliche Strömungsgeschwindigkeit erforderlich ist, u. daß die Druckveränderungen im Zwischenraum zwischen den beiden Drosselungen gemessen werden. — 2. dad. gek., daß als Drosselungen in Reihe geschaltete, verschieden lange Capillaren benutzt werden. — Die Empfindlichkeit beträgt z. B. für 1% CO₂ in der Luft etwa 1—1,5 mm Hg, für jedes % H₂ in N₂ etwa 1,5—2 mm Hg. (D. R. P. 396529 Kl. 42i vom 27/10. 1922, ausg. 5/6. 1924.) KÜHLING.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

Ernst Blau, *Einrichtung und Betriebsverhältnisse des Ruthspeichers sowie dessen Bedeutung für die chemischen Industrien*. (Österr. Chem.-Ztg. 27. 77—79. 84—86.) JUNG.

F. Meyer, *Dorrs kontinuierliches Umsets-, Lauge- und Auswaschverfahren im Gegenstrom*. Vff. berichtet nach einer Broschüre über das „Continuous Counter Current Decantation“-Verf. der DOBE Company in New York u. London. Es besteht darin, daß die auszulaugenden festen Stoffe durch eine Anzahl hintereinander geschalteter Absetzgefäße hindurchgeführt u. nach jedem Absitzen mit Fl. verd. werden, die in der entgegengesetzten Richtung durch das System fließt. Das Verf. wird an der Herst. von NaOH aus Soda u. Kalk u. der Herst. von H₃PO₄ (mit Berechnungen) beschrieben. In dem Cyanid-Verf. für Gold u. Silbererze hat das

Verf. das intermittierende verdrängt. Die Dorr-App. werden gebraucht für Aluminiumsulfat, Schleifmittel, KOH, NaOH, Zement, Düngemittel, Insekticiden, Lithopone, H₂PO₄, Permanganat, BaCO₃ aus BaS u. Na₂CO₃, CuSO₄ u. in der Zucker- u. Cellulosefabrikation. (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 419—21. Heidelberg.) JUNG.

Victor Fischer, *Berechnung der Luftverflüssigungs- und Trennungsapparate*. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 68. 647—53. 672—74. Frankfurt a. M.) BEHLE.

George H. Gill, *Die Einrichtung einer Heißlufttrockenanlage*. Vf. bespricht die Konstruktionsteile u. deren Wirksamkeit im Betriebe u. zeigt an einigen Beispielen den Wirkungsgrad der Anlage bei verschiedenen Trockentemp. (Engineering 115. 541—42.) RÜHLE.

K. Braem, Bern, *Vorrichtung zum Ansaugen und Abmessen von Flüssigkeiten*. Ein Meßgefäß ist durch ein mit einem Mehrweghahn ausgestattetes Rohr mit dem Vorratsbehälter für die abzumessende Fl. u. durch ein Γ -förmiges Rohr mit einer Saugpumpe verbunden, wobei das Γ -förmige Rohr so angeordnet u. so lang gemacht wird, daß die Fl. nicht in die Pumpe gesaugt werden kann. Je nach der Stellung des Mehrweghahns wird die Fl. in das Meßgefäß gesaugt oder dieses entleert. (E. P. 213703 vom 15/1. 1923, ausg. 1/5. 1924.) KÜHLING.

Gebr. Siemens & Co., Berlin-Lichtenberg, *Herstellung von Gefäßen von hoher chemischer Widerstandsfähigkeit*, 1. dad. gek., daß vorgesinterter Flußspat als Ausgangsmaterial verwendet wird. — 2. dad. gek., daß der zu formenden Flußspatm. etwas PbF₂ zugesetzt wird. — Die Erzeugnisse sind besonders gegen HF u. F₂ widerstandsfähig. (D. R. P. 396788 Kl. 80b vom 22/2. 1922, ausg. 6/6. 1924.) Kt.

III. Elektrotechnik.

Marc Hanssen, *Der Holmboesche elektrolytische Wasserstoffgenerator*. Vf. beschreibt die Holmboesche elektrolyt. H₂-Anlage der Denofa-Werke in Frederikstad. Eine photograph. Aufnahme zeigt den Zellenraum mit 400 Zellen vom 3600 Amp.-Typus. Die Ausbeute variiert zwischen 201—215,2 l/KW-Stde. Der H₂ verläßt die Zellen mit 100% Reinheit. Der O₂ hat durchschnittlich 99,75% Reinheit. Die Produktionskosten sind mäßig. Die Zellen werden mit dest. W. gespeist. An Hand einer Skizze wird eine Wasserdestillationsmethode erläutert, bei der 3-phasiger Wechselstrom das W. in Dampf überführt. Der hierzu erforderliche elektr. Strom entspricht derjenigen Wärmemenge, die das Speisewasser auf etwa 110° bringt. (Chemistry and Ind. 43. 458—59. Frederikstad.) K. WOLF.

Maschinenfabrik Oerlikon, Oerlikon, Schweiz, *Füllmaterial für Schmelzsicherungen*, insbesondere für Hochspannungszwecke, das mindestens teilweise aus solchen Substanzen besteht, die sich bei Temperaturerhöhung unter Wärmeabsorption chem. umwandeln u. deren Reaktionsprodd. bei dieser Temp. den Strom nicht leiten, dad. gek., daß diese Substanzen Oxalate von Erd- oder Erdalkalimetallen sind. — Besonders geeignet sind die Oxalate des Zn u. Al, welche große Mengen Gas entwickeln u. Oxyde bilden, die einen sehr hohen Widerstand besitzen. (D. R. P. 395285 Kl. 21c vom 2/3. 1923, ausg. 16/5. 1924.) KÜHLING.

S. H. Long, Newcastle-on-Tyne, *Kolloidale Sole*. Man läßt einen 100000 bis 850000 Perioden in der Sek. aufweisenden Wechselstrom zwischen Elektroden aus dem in Solform überzuführenden Metall oder Metalloid in Ggw. von W. oder einer anderen Dispersionsfl. überströmen. (E. P. 212442 vom 16/4. 1923, ausg. 3/4. 1924.) KAUSCH.

Charles Jennings Thatcher, New York, V. St. A., *Elektrolytische Zelle*. (D. R. P. 396649 Kl. 12h vom 3/9. 1921, ausg. 7/6. 1924. A. Prior. 21/10. 1919. — C. 1922. IV. 1129.) KAUSCH.

Rodolphe Pechkranz, Genf, Schweiz, *Durchlochte Zwischenschwand für elektrolytische Wasserzersetzer*. (D. R. P. 396994 Kl. 12i vom 15/6. 1920, ausg. 10/6. 1924. Schwz. Prior. 12/6. 1919. — C. 1924. I. 1987.) KAUSCH.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. (Erfinder: **Georg Pfeleiderer**, Ludwigshafen, und **Ernst Hantge**, Rohrbach b. Heidelberg), *Elektrolyse von alkalischen Laugen und Alkalischemelzen*. (D. R. P. 396038 Kl. 12h vom 13/9. 1922, ausg. 7/6. 1924. Zus. zu D. R. P. 378136; C. 1924. I. 1087. — C. 1924. I. 1574.) KAUSCH.

Bodo Haak, Neu Bössern b. Merseburg, *Hochdruckelektrolyseur*, 1. dad. gek., daß der eigentliche Elektrolyseur (Zellenleib) von einem den hohen Gasdruck aushaltenden Mantel umgeben ist, u. daß das eine Elektrodengas in den Raum zwischen Druckmantel u. Elektrolyseur geleitet wird, so daß auf letzterem innen u. außen der gleiche Druck lastet. — 2. gek. durch die Anbringung von Trockenmitteln zwischen Druckmantel u. Zellenleib, um durch das so getrocknete Gas die Außenwand des Zellenleibes abzutrocknen u. damit eine höhere Stromausbeute zu erzielen. (D. R. P. 396221 Kl. 12i vom 27/2. 1921, ausg. 2/6. 1924.) KAUSCH.

Max Papst, Nowawes, *Herstellung eines Elektrolyten für Trockenbatterien*, 1. dad. gek., daß ein Teil der bisher gebräuchlichen Bestandteile des Elektrolyten durch Sulfitablauge in mehr oder weniger eingedickter Form ersetzt wird. — 2. dad. gek., daß die Sulfitablauge schon der Braunsteinm., die um den Kohlenstift gepreßt wird, zugesetzt wird. — Die zu ersetzenden Stoffe sind NH_4Cl , ZnCl_2 u. Mehl. (D. R. P. 398347 Kl. 21b vom 1/4. 1923, ausg. 4/6. 1924.) KÜHLING.

Thomas Jefferson Hadley, Winnipeg, Kanada, *Herstellung von Isoliermitteln für elektrische Leitungen* durch Vermischen von Zement, paraffinartigen KW-stoffen u. Teer, dad. gek., daß dem Gemisch japan. Trockenlack beigefügt wird. — Die M. zeichnet sich durch leichte Formbarkeit u. bedeutende Widerstandsfähigkeit gegen atmosphär. Einflüsse aus. (D. R. P. 388620 Kl. 21c vom 30/8. 1921, ausg. 20/12. 1923. A. Prior. 29/9. 1913.) KÜHLING.

Wilhelm Haße, Berlin, *Herstellung von Depolarisationselektroden*, insbesondere Kohle-MnO₂-Elektroden für Taschenlampenbatterien, Klingel-Telephonanlagen usw., dad. gek., daß die äußere Schicht der Depolarisierungsm. weniger fest u. die innere Schicht fester um den Kohlenstift herumgepreßt wird. — Gegenüber Elektroden, bei denen die Depolarisationsm. außen fester als innen gepreßt ist, wird der Vorteil geringeren Widerstandes erreicht. (D. R. P. 390732 Kl. 21b vom 1/11. 1922, ausg. 29/2. 1924.) KÜHLING.

Niagara Alkali Company, Niagara Falls, übert. von: **John B. Mac Millan**, La Salle, *Elektrode*, bestehend aus Kohle, in welche Teilchen von getrocknetem Magneteisenstein eingelagert sind. (A. P. 1492302 vom 12/5. 1922, ausg. 29/4. 1924.) KÜHLING.

Chile Exploration Co., übert. von: **C. L. Burdiok**, New York, *Elektroden*, welche bei der Verwendung als Anoden nicht angegriffen werden, werden aus einer der Zus. Cu_2Si , FeSi , entsprechenden Legierung geformt, welche noch 1–5% Pb u. gegebenenfalls freies Si sowie bis zu 4% Sn enthält. Besonders geeignet sind MM., welche 23–27% Si, 7–9% Fe, 1,9–2,5% Pb, 1–2% Sn u. 60–65% Cu enthalten. Zur Herst. der Legierung schmilzt man z. B. 2,5 Teile Pb mit 1 Teil Sn zusammen, vermischt die Schmelze mit Schwefel u. setzt von dem Erzeugnis 35 Teile zu einer aus 330 Teilen Cu u. 170 Teilen Ferrosilicium (mit 75% Si) erhaltenen Schmelze. Das Gießen der Elektroden erfolgt in Graphitformen. Es empfiehlt sich, die Elektroden vor der Benutzung zu aktivieren, indem man sie 20–24 Stdn. als Anode bei der Elektrolyse einer verd. Lsg. von CuSO_4 oder einer Säure verwendet. (E. P. 212871 vom 30/8. 1923. Auszug veröff. 7/5. 1924. Prior. vom 16/3. 1923.) KÜHLING.

Kikei Nishikawa, Tokio, *Herstellung von Kohlefäden für elektrische Glühlampen* aus vorgereinigter Robbaumwolle oder Rohcellulose, dad. gek., daß die Fäden in einer verd. Atm. von halogenen Kohlenwasserstoffgasen oberhalb einer Temp. von 1800°, der Reaktionstemp. von MgO mit Kohle, nachgereinigt werden. — Es wird der schädliche Einfluß des in den verkohlten Fäden vorhandenen MgO beseitigt. (D. R. P. 397.010 Kl. 21f vom 29/7. 1921, ausg. 14/6. 1924. Jap. Prior. 21/9. 1920.) KÜHLING.

Société Anonyme Le Carbone, Levallois-Perret, Frankr., *Element mit poröser, positiver Elektrode*, welche Gase absorbiert, dad. gek., daß die lockere, poröse, körnige oder pulverförmige Absorptionsm., die den Kohleleiter umgibt (z. B. Holzkohlepulver), in einem porösen Behälter enthalten ist, z. B. einem porösen Tongefaß oder einem Sack aus Hanf, Jute oder Seide, der vorher undurchdringlich gemacht ist durch eine M. von kolloider Beschaffenheit mit der Eigenschaft, dicht gegen Fl. zu sein u. Gasen durchzulassen. — Zum Undurchdringlichmachen werden z. B. Schwermetallseifen benutzt. (D. R. P. 396392 Kl. 21b vom 13/3. 1923, ausg. 4/6. 1924.) KÜHLING.

Max Zeiler, Berlin-Treptow, *Trockenelement oder Füllelement*, 1. dad. gek., daß die Wandung des Zinkbehälters eine Verlängerung besitzt, die zur Aufnahme eines wahlweise umsteckbaren Lampenkopfes dient. — 2. dad. gek., daß die Verlängerung mit der Zinkbecherwandung aus einem Stück besteht. — 3. dad. gek., daß die Verlängerung der Elementbecherwandung durch Schlitzanordnung federnd ausgebildet ist. — Das Element kann ohne besonderes Gehäuse in eine Taschenlampe umgeformt werden. (D. R. P. 396348 Kl. 21b vom 1/11. 1922, ausg. 28/5. 1924.) KÜ.

Ludwig Straßer, Berlin, *Scheider für elektrische Sammler*, galvan. Elemente u. elektrolyt. Zellen, gek. durch die Verwendung von Streckblech in Verb. mit einem feinporigen plattenförmigen Diaphragma. — 2. dad. gek., daß das Diaphragma aus einer dünnen Holzplatte besteht, welche die Öffnungen des Streckbleches verdeckt. — 3. dad. gek., daß die ursprüngliche Schlitzrichtung des Streckbleches wagerecht liegt u. die unteren Kanten der Streckblechstege die anliegenden Elektroden berühren. — Es wird das Ausfallen von M. verhindert ohne Verringerung der Kapazität des Elementes. (D. R. P. 396547 Kl. 21b vom 5/1. 1923, ausg. 2/6. 1924.) KÜHLING.

U. S. Light & Heat Corporation, *übert. von Campbell C. Carpenter*, Niagara Falls, *Verwertung verbrauchter Sammlerplatten*. Das metall. Pb wird ausgeschmolzen u. der Rückstand zu PbO oxydiert. (A. P. 1492241 vom 4/12. 1920. ausg. 29/4. 1924.) KÜHLING.

William Henry Keller, Norton, V. St. A., *Elektrisches Widerstandsgitter*, 1. gek. durch eine Fe-Si-Mn-Legierung in solcher Zus., daß es, ohne zu brechen, gestanzt oder gepreßt werden kann. — 2. dad. gek., daß sein C-Gehalt innerhalb der Grenzen von 0,1—0,25% proportional dem Si-Gehalt geändert wird. — Für hohen spezif. Widerstand werden Legierungen mit etwa 5% Si u. etwa 1% Mn, für mittleren Widerstand mit etwa 2% Si u. höchstens 0,2% Mn verwendet. (D. R. P. 396349 Kl. 21c vom 4/1. 1921, ausg. 2/6. 1924. A. Prior. 3/1. 1920.) KÜHLING.

Gebr. Siemens & Co., Berlin-Lichtenberg, *Anschlußkontakt für elektrische Widerstandskörper für hohe Temperaturen*, dad. gek., daß er aus einer Aluminium-bronze hergestellt ist, die aus 87—94% Cu, 1—8% Si u. 1—12% Al besteht. — Der Kontakt oxydiert sich selbst bei stundenlangem Glühen an der Luft nicht. (D. R. P. 390917 Kl. 21h vom 13/5. 1921, ausg. 23/2. 1924.) KÜHLING.

V. Anorganische Industrie.

F. H. Rhodes und C. B. Barbour, *Die Viscosität von Mischungen aus Schwefel-*

säure und Wasser. Tabellar. u. graph. Zusammenstellungen der Viscosität von W.-H₂SO₄-Mischungen von 0—99,6% H₂SO₄ u. bei 0, 25, 50 u. 75°. Die erhaltenen Werte weichen etwas von denen ab, die DUNSTAN u. WILSON mitgeteilt haben, stimmen jedoch mit den Wagnerschen Zahlen überein. (Ind. and Engin. Chem. 15. 850—52. Ithaca [N. Y.]) GRIMME.

F. C. Zeisberg, *Die Entwicklung der neueren Einrichtungen für Salpetersäure-Gewinnung*. Beschreibung der Destillations- u. Kondensations-Anlagen. (Chem. Metallurg. Engineering 30 778—81. Wilmington [Del.]) FRANKENSTEIN.

W. Kauenhowen, *Geologie und Technik der nordamerikanischen Helium-Vorkommen*. (Petroleum 20. 3—6. Clausthal.) FRANKENSTEIN.

C. A. Lovell, *Die Verarbeitungsverfahren der Kansas-Salzlagerstätten*. Das der Trias-Formation angehörende Salz liegt in einer Teufe von 100—400 m. u. wird entweder in Blöcken oder als Sole gewonnen. Die Blöcke werden über Tage gemahlen u. in verschiedenen Korngrößen abgegeben, während die Sole, zu deren Herst. dest. W. benutzt wird, in Vakuumapp. eingedampft wird. Analysen der Sole u. des eingedampften Salzes werden angegeben. (Chem. Metallurg. Engineering 30. 426—29. Hutchinson [Kan.]) FRANKENSTEIN.

Leone Levi Bianchini, *Fortschritte in der Elektrolyse von Chloralkalien*. Sammelbericht über die Elektrolyse von Chloralkalien im allgemeinen, über Verff., bei denen die Fil. Diaphragmen durchströmen bzw. mit Hg-Elektroden im besonderen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma I. Congr. naz. Chim. par. ed appl. 1923. 142—64. Bussi. Sep.) GRIMME.

P. Ludewig, *Aus dem Arbeitsgebiet der praktischen Radiumkunde*. Bericht über die Verwendung radioaktiver Stoffe u. Verff. in der Medizin, im Bergbau, bei Leuchtmassen usw. (Glückauf 60. 487—92. Freiberg i. S.) BEHRLE.

H. S., *Über die Eigenschaften des gebrannten und gelöschten Kalkes im Hinblick auf die Verwendung in der chemischen Industrie*. II. *Einwirkung des Wasserdampfes auf den Kalk bei gewöhnlicher Temperatur*. Zusammenfassende Erörterung an Hand von Schaubildern des Lösens gebrannten Kalkes verschiedener Herkunft (aus dem Nitrat, Oxalat, Carhouat u. Hydrat) u. der Einw. von Elektrolyten, der Menge des angewandten W. u. der Temp. darauf. (Ind. chimique 10. 391—94. 492—95. 1923.) RÜHLE.

VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

Edward B. Berry †, *Klar geschmolzener Quarz. Seine Herstellung und Eigenschaften*. Vf. beschreibt die Herst. geschmolzenen Quarzes in größeren Mengen in einem Vakuumofen u. erörtert seine Eigenschaften, besonders seine besondere Eignung für opt. Zwecke u. für Thermometer. (Chem. Trade Journ. 74. 707—8.) JU.

G. Chesneau, *Chemische Untersuchung der Kirchenfenster der Saint-Remi zu Reims*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 160. 622; C. 1915. II. 442.) Vf. stellt die chem. Zus. der blauen u. roten Gläser der Kirche Saint-Remi fest u. vergleicht sie mit der der Kathedrale zu Reims. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 852 bis 854.) REINICKE.

F. Hart, *Zur Kenntnis der Portlandzementkieselsäure*. II. (I. vgl. Zement 12. 300; C. 1924. I. 1579.) Die Unters. von zersieselten Zementen ergab, daß sie neben der Orthosäure SiO₂ + 2H₂O die Säure 2SiO₂ + 3H₂O bei der Herst. von Gel aufwiesen. Hierdurch wird bestätigt, daß das Zerrieseln auf der B. eines kalkarmen Silicates beruht. (Zement 13. 78—79.) WECKE.

Hugo Hermann, *Der lokale mikrochemische Nachweis der Tonerde*. Vf. beschreibt eine Verbesserung der Behrenschen Ätzprobe zur Mikrobest. von Tonerde-Einschlüssen in Prodd. der Silicatindustrie. Mau verwendet statt der gasförmigen HF Fluoramonium u. ätzt bei höherer Temp. Zur Färbung wurde

Alizarin verwandt. Die Haftfestigkeit des Aluminiumfluorids ist eine durchaus genügende, u. man hat es durch Regelung der anzuwendenden Salzmenge in der Hand, die Tiefe der Ätzung zu bestimmen. Die Rk. gelingt besser an Schliff- als an Bruchflächen. (Ztschr. f. anal. Ch. 64. 48—50. Auflag.) HORST.

—, *Die Wasserlagerung*. Vorschlag einer beschleunigten Raumbeständigkeitsprüfung für Zement. (Tonind.-Ztg. 47. 380. 1923.) BEHRLE.

G. Haegermann, *Die Wasserlagerung*. Krit. Ablehnung einer in der Tonind.-Ztg. 47. 380 (vorst. Ref.) vorgeschlagenen neuen Raumbeständigkeitsprüfung für Zement. (Zement 12. 264—65. 1923. Karlsruhorst.) WECKE.

Heinrich Koppers, Essen-Ruhr, *Tunnelöfen*, in welchem die Ofengase durch Trennwände in der Vorwärmzone nach unten u. in der Kühlzone nach oben abgelenkt werden, 1. dad. gek., daß als Trennwände einfache Schieber angeordnet sind, welche in der Vorwärmzone den oberen Teil des Ofenkanals, in der Kühlzone den unteren Teil absparen. — 2. dad. gek., daß in 2 in bekannter Weise gegenläufig nebeneinander liegenden Tunnelöfen die Kühlzonen in der Nähe der Brennzonen mit den benachbarten Vorwärmzonen durch Öffnungen verbunden sind. — Es wird ein gleichmäßiger Wärmeaustausch erzielt. (D. R. P. 391662 Kl. 80c vom 8/6. 1922, ausg. 16/6. 1924.) KÜHLING.

William Joseph Miller, Borough of Swissvale, V. St. A., *Entnahme von geschmolzenem Glase*, aus einem unter dem Flüssigkeitsspiegel liegenden Behälterauslaß, bei welchem nach dem Entnehmen u. dem Abscheren des Glases der Behälterauslaß abgeschlossen u. durch den Abschluß Druckluft zum Zurückdrängen des im Auslaß stehenden Glases in den Auslaß eingeblasen wird, dad. gek., daß die nach jeder Entnahme in den abgeschlossenen Auslaß einzuführende Luftmenge vom Vorrat getrennt u. so abgemessen wird, daß das Gleichgewicht zwischen dem infolge der Ausdehnung der Luft im Auslaß sinkenden Luftdruck u. dem Widerstande der Glassäule über der Druckluft im oberen zur Aufwärmung des zurückgedrängten Glases ausreichend erwärmten Teile des Auslasses selbst eintritt, die Luft also nicht in den Behälter eindringt. — 2. Vorr. zur Ausführung des Verf. nach Anspruch 1, gek. durch einen abwechselnd mit dem Behälterauslaß u. zwecks Wiederauffüllens mit einem Druckluftbehälter zu verbindenden Meßbehälter. — Es wird die durch den Schervorgang erzeugte Kühlnarbe in der wärmeren Zone des Behälters beseitigt. (D. R. P. 395448 Kl. 32a vom 6/6. 1920, ausg. 5/6. 1924. A. Prior. 25/1. 1917.) KÜHLING.

Arthur Guttman, Düsseldorf, *Regelung der Abbindezeit geschmolzener Zemente*, dad. gek. daß entsprechend der gewünschten Abbindezeit bestimmte Mengen schnell abgekühlter Schmelze zusammen mit bestimmten Mengen langsam erstarrter Schmelze zu Zement vermahlen werden. — Die Erfindung beruht auf der Feststellung, daß die Abbindezeit geschmolzener Zemente von der Geschwindigkeit des Abkühlens der Schmelze abhängt. (D. R. P. 397086 Kl. 80b vom 25/6. 1922, ausg. 17/6. 1924.) KÜHLING.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. (Erfinder Karl André II), Leverkusen b. Köln a. Rh., *Herstellung fester wasserhaltiger Formlinge zur Zementfabrikation* aus gipshaltigem Zementrohschlamm u. einem Bindemittel, gek. durch die Verwendung von Feuerungsschlacke (Kesselhausschlacke) als Bindemittel. — Zusatz von Ca(OH)₂ ist nicht erforderlich, da die Kesselhausschlacken latent-hydraul. Eigenschaften besitzen. (D. R. P. 388818 Kl. 80b vom 4/3. 1919, ausg. 21/1. 1924.) KÜHLING.

Max Gensbaur, Kladno, Stulcova, Böhmen, *Herstellung von hydraulischen Bindemitteln oder sonstigem Baustoff*, dad. gek., daß in der Halde abgelagerte Schlacke der Eisenerzeugung, ausgebrannte Kohlschiefer u. solche enthaltende

Aschen u. Rösterzstaub mit Berücksichtigung ihrer sich zu der gewünschten Bindekraft oder Festigkeit ergänzenden hydraul. Stoffe in vermahlenem Zustande miteinander vermengt oder in gewöhnlicher Art unter Wasserzusatz zu Mörtel oder Bausteinen verarbeitet werden. — Wenn erforderlich, wird der M. noch CaO oder Zement zugefügt. (D. R. P. 396689 Kl. 80b vom 23/1. 1923, ausg. 7/6. 1924.) KÜ.

F. E. Eaton, Dublin, *Baustoff*, bestehend aus Gips, Leim, Leinöl, Bleiweiß, Kautschuklg., Alaun u. W. (E. P. 213468 vom 31/5. 1923, ausg. 24/4. 1924.) KÜ.

Heinrich Koppers, Essen-Ruhr, *Herstellung von Leichtsteinen*, 1. dad. gek., daß geeignete, mit W. angemachte Bindetone vor dem Formen u. Brennen unter starkem Umrühren mit Lsgg. von Stoffen, wie z. B. Seifenlsgg. oder Saponinen, vermengt werden, welche die Oberflächenspannung des W. vermindern u. die Zähigkeit des entstehenden Schaumes erhöhen, sodaß ein Formbrei beständiger schaumiger Beschaffenheit entsteht. — 2. dad. gek., daß die Porosität der M. durch Einblasen von Luft in den schaumigen Formbrei erhöht wird. — Die Erzeugnisse besitzen geringes Gewicht, geringe Wärmeleitfähigkeit u. große Feuerbeständigkeit. (D. R. P. 396691 Kl. 80b vom 6/3. 1923, ausg. 12/6. 1924.) KÜHLING.

Gustav Schlösser, Cöpenick, *Herstellung von Kunst- und Werksteinen* aus geschmolzener Schlacke oder Feuerungsrückständen nach Patent 392949, dad. gek., daß die M. für die Formen mit einem Bindemittel gemischt wird. — Der Zusatz des Bindemittels macht die Verwendung von Formkästen unnötig. Als Bindemittel wird Gips, Zement o. dgl. benutzt. (D. R. P. 396692 Kl. 80b vom 4/5. 1922, ausg. 6/6. 1924. Zus. zu D. R. P. 392949; C. 1924. II. 227.) KÜHLING.

Jura Ölschieferwerke A.-G., Stuttgart, *Herstellung von Kunststeinen* mit dem nach Patent 376606 hergestellten Bindemittel, 1. dad. gek., daß als Füllstoff kleinere Stückchen der nämlichen Schieferschlacke dienen. — 2. dad. gek., daß die als Füllstoff dienende Schlacke zum Austreiben des CO₂ wenig über 800° erhitzt wird. — Gegenüber dem Verf. gemäß dem Hauptpatent wird der Vorteil erzielt, daß das vorzeitige Austrocknen u. die dadurch bedingte geringe Festigkeit vermieden wird. (D. R. P. 377451 Kl. 80b vom 9/7. 1920, ausg. 4/1. 1924. Zus. zu D. R. P. 376606; C. 1924. I. 827.) KÜHLING.

Heinrich Becker, Mittenwalde, Hellmuth Johnke und Harry Fehrlinger, Berlin, *Herstellung zementartiger Mörtelbildner*, dad. gek., daß Gemenge von CaO u. Silicaten geschmolzen, aber sofort nach Eintritt der Schmelzung aus dem Ofen herausgelassen u. nach dem Erkalten gemahlen werden. — Es soll keine gleichförmige Schmelze entstehen, sondern Anteile, wie SiO₂, u. dgl. ungel. bleiben. (D. R. P. 396932 Kl. 80b vom 9/10. 1920, ausg. 16/6. 1924.) KÜHLING.

Edouard Bouchaud-Praceiq, Paris, *Betrieb von Feuerungen auf Entstehung von Mörtelbindemitteln aus der sinternenden oder schmelzenden Asche*. (Teilref. nach E. P. 173504 vgl. C. 1924. I. 527), 1. gek. durch berechnete Mischung von pulverigen Brennstoffen, die verschiedenartige Aschen ergeben. — 2. darin bestehend, daß der Mischung von pulverförmigen Brennstoffen, die verschiedenartige Aschen ergeben, diejenigen Bestandteile zugefügt werden, welche in den angewendeten Brennstoffen fehlen oder in ungenügender Menge enthalten sind. — Die Erzeugnisse sollen die besten gewöhnlichen Zementarten übertreffen, aber billiger herzustellen sein als diese. (D. R. P. 396340 Kl. 80b vom 23/12. 1921, ausg. 31/5. 1924. F. Priorr. 24/12. 1920 u. 9/12. 1921.) KÜHLING.

Carl Krentzer, Köln, *Herstellung von Baukörpern*, dad. gek., daß aus Mergel, Ton oder Lehm, lehm- oder tonhaltigem Sand in Verb. mit an sich bekannten Bindemitteln, wie CaO, Zement, Traß oder Gips, unter Beimischung von Teeröl u. W. Baukörper geformt werden. — Die Erzeugnisse sind wasser- u. wetterfest. (D. R. P. 396441 Kl. 80b vom 3/8. 1922, ausg. 4/6. 1924.) KÜHLING.

Plauson's Forschungsinstitut G. m. b. H., Hamburg, *Herstellung von Gegenständen aus gemahlenem Steinschiefer aller Art*, 1. dad. gek., daß eine plast. M., bestehend aus kolloid verteilten Schieferabfällen u. bekannten Bindemitteln u. Zusätzen, nach Entfernung des überschüssigen W. in Formen gepreßt u. nach bekannten Methoden gehärtet wird. — 2. dad. gek., daß der plast. M. kolloide Verteilungen von Harzen, Pechen, Asphalt oder Goudron in W. zugesetzt werden. — Die Erzeugnisse besitzen die guten Eigenschaften des Schiefers, übertreffen ihn aber an Bruchfestigkeit. (D. R. P. 396779 Kl. 80b vom 21/1. 1922, ausg. 10/6. 1924.)

KÜHLING.

W. H. Glover, New York, *Straßenbelag*, bestehend aus etwa 9% Bitumen oder Petroleumrückstand, etwa 10% Zement, Kalk, Kreide o. dgl., etwa 80% Sand, Kies, Gesteins- oder Schlackenpulver u. etwa 1% entwässertem CuSO₄. Das Mischen der Bestandteile geschieht bei 120—185°. (E. P. 213659 vom 2/1. 1923, ausg. 1/5. 1924.)

KÜHLING.

VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

Robert Mc Carrison, *Die Beziehung der Düngung zum Nährwert und Vitaminwert bestimmter Körnerfrüchte*. Abgesehen von der Beschaffenheit des Bodens u. den atmosphär. Bedingungen scheint die Art der Düngung ob künstlich oder natürlich auf den Vitamingehalt von Einfluß zu sein. Hirse (Eleusine Coracana) wurde vergleichsweise mit 10 verschiedenen Düngerarten gezogen, die Ausbeute (Erntemenge) bestimmt u. Tauben mit einer Grundnahrung unter Zulage der in verschiedener Weise gewonnenen Hirsefrüchte gefüttert. Der Gewichtsverlust bei den Tieren, welche Hirse von natürlich gedüngtem Boden bekamen, war sichtlich am geringsten, der Gewichtsverlust der Tiere, welche Hirse von ungedüngtem Boden bekamen, am größten. Die Hirse von den künstlich gedüngten Bodenarten wechselte in ihrer Wrkg. je nach der Art der Düngung. (Brit. Medical Journal 1924. 567—69.)

ARON.

A. Wieler, *Die Einwirkung der Rauchsäuren auf den Boden*. Vf. erörtert die Schädigungen durch Entkalkung des Bodens u. durch biolog. Wrkg. der Rauchsäuren. (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 330—33. Aachen.)

JUNG.

Paul S. Burgess, *Die durch Lipmans direkte Pressungsmethode gewonnene Bodenlösung verglichen mit wäßrigen Extrakten 1:5*. Eingehende Vergleiche des Gehaltes an Nährstoffen, des elektr. Leitvermögens u. der [H⁺] in nach beiden Verf. erhaltenen Lsgg. (Soil science 14. 191—215. 1922; Ber. ges. Physiol. 24. 447. 1924. Ref. SCHARBER.)

SPIEGEL.

A. A. Kalushski, *Sulfosierung im Boden*. Analysen der obersten (18 cm dicken) u. der nächsten (derselben Dicke) Schicht des Bodens. Der SO₂-Gehalt wuchs von 14 bezw. 17 mg/kgm lufttrockenen Bodens am 12. Mai auf 49 bezw. 41 mg am 3. Sept. 1919; im Frühjahr 1920 wurde wieder 13 bezw. 20 mg gefunden. Die Geschwindigkeit der SO₂-Zunahme scheint der Temp. der Atmosphäre parallel zu sein. Die mit Regenwasser fallende SO₂-Menge ist unzureichend, um den Zuwachs zu erklären. Er hängt auch mit der Zufuhr aus tiefer liegenden Schichten nicht zusammen, weil er durch feuchtes Wetter begünstigt wird, das Steigen des unterirdischen W. dagegen durch das trockene. Die Ursache soll also in der Selbsttätigkeit des Bodens liegen. (Ann. Inst. agron. de Saratow [Russ.] 1. 88—97. 1923. Saratow. Sep.)

BIKERMAN.

A. A. Kalushski, *Schwefel als Nebendüngemittel*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Oxydation des S zu SO₂ durch Bodenmikroorganismen legt es nahe, S neben den Phosphoriten in den Boden einzutragen, um die B. von Superphosphaten unmittelbar an Ort u. Stelle zu bewirken. Vegetationsverss. mit Hirse im Sand, mit wss. Bodenzug gemischt, ergaben eine 5fache Steigerung der Ernte, wenn der Phosphorit-

düngung. (1 Äquivalent P_2O_5 auf 2 kgm Sand) S zugesetzt war (2,5 g auf 1 kgm Sand). Von kleineren S-Mengen erwartet Vf. noch bessere Resultate. Der benutzte Phosphorit enthielt 21,7% P_2O_5 . (Ann. Inst. agron. de Saratow [russ.] 1. 99—104. 1923. Saratow. Sep.)

BIKERMAN.

A. A. Kalushaki und A. E. Ssolnijewa, *Einwirkung des Schwefels auf den Salzboden*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Unbrauchbarkeit der alkal. Salzböden beruht auf ihrem großen $NaHCO_3$ - u. Na_2CO_3 -Gehalt. Durch $CaSO_4$ oder H_2SO_4 kann die Alkalinität abgestumpft werden. Vf. benutzten als Quelle der Sulfate elementaren S. 1. Vegetationsverss. mit Naturboden, aber in Töpfen; Gerste; 0,1% S, auf die lufttrockene Substanz des Bodens bezogen. Die Vegetationsperiode mit S dauerte 83 Tage. Die Anzahl von Ähren war um $\frac{1}{2}$ größer als in Kontrolltöpfen ohne S; entsprechend stieg die Gesamternte (Korn + Stroh); der Kornertrag hat sich 9mal vergrößert. Die chem. Zus. der Pflanzen hat sich stark verändert: trotz der erhöhten Ernte ist die N-Menge durch S-Zusatz vermindert, ebenso die P_2O_5 -Konz., obwohl die absol. M. des P_2O_5 zunahm. Die Einw. ist der von Phosphordüngung ähnlich. 2. Analysen der wss. Auszüge der Böden vor dem Besäen u. nach der Ernte. Die l. Bestandteile nahmen zu von 0,0802% des absol. trockenen Bodens auf 0,0923 (ohne S) bzw. 0,3066 (mit S). Ungefähr $\frac{1}{3}$ des eingetragenen S verwandelte sich in SO_3 . Die Alkalinität (in % HCO_3' auf M. des Bodens) nahm von 0,0133 auf 0,0128 bzw. 0,0069 (mit S) ab. Die CaO , MgO u. SO_3 -Menge verzehnfachten sich (mit S); $CaSO_4$ ist der Hauptbestandteil geworden. Die Schmelzpunktniedrigung ohne S ist 0,109°, mit S 0,166—0,183°. (Ann. Inst. agron. de Saratow [russ.] 1. 141—159. 1923. Sep.)

BIKERMAN.

P. H. Wirth, *Über arsenikhaltige Badeflüssigkeiten*. Die zur Bekämpfung von Ektoparasiten von Vieh durch Baden (Dip) oder Bespritzen dienenden As_2O_3 -haltigen Fll. werden in Niederländ. Indien am billigsten aus „Warangan“ (95% As_2O_3) dargestellt. Das Material wird gepulvert, gesiebt u. sd. auf 369 g As_2O_3 , 106 g Na_2CO_3 gel., Eindampfen auf 650 ccm, nach 24 Stdn. die Lsg. von $Na_2H_4As_2O_6$ mit 60% As_2O_3 klar abziehen. Der Trockenrückstand ist sehr hygroskopisch. — Beim Gebrauche nimmt der As_2O_3 -Gehalt infolge Verunreinigung ab ($As_2O_3 \rightarrow As_2O_5$), um so rascher, je größer die Alkalität ist. Da Zusatz von Kreolin ohne Einfluß war, sind biochem. Vorgänge dabei nicht anzunehmen. Abschluß der Luft durch Petroleum verhindert den Rückgang nicht. Bei Verunreinigung mit Fäkalien erwies sich nur die freie As_2O_3 -haltige Lsg. bei Zusatz von 0,05% Kreolin unter Überschichtung mit Petroleum als beständig. (Pharm. Tijdschrift voor Nederlandsch Indie 1. 147—54. Buitenzorg.)

GROSFELD.

Norman M. Comber, *Die Ausflockung der Böden*. III. (II. vgl. Journ. Agricult. Science 11. 450; C. 1922. I. 1059.) Wiederholung der in der ersten Abhandlung (vgl. Chem. News 1221. 279; C. 192. III. 683) beschriebenen Tonausflockungsverss. mit ZnO , $ZnCO_3$, Fe_2O_3 , $BaSO_4$, $Fe_3(PO_4)_2$ (geglüht) u. $PbCO_3$ zeigten keine anormalen Flockungserscheinungen, diese traten dagegen auf bei Suspensionen von $Al_3(PO_4)_3$ (geglüht u. nicht geglüht), $Fe_3(PO_4)_3$ (nicht geglüht), basischen Schlacken (nach Entfernung der freien Basen), fein gepulverten fettfreien Knochen u. Gesteinsphosphaten (nach Entfernung des freien Ca). Kolloidale SiO_2 steigerte im merklichen Grade das Suspensionsvermögen von Fe_2O_3 , fein gepulvertem ZnO , $ZnCO_3$, geglühten Bodenteilchen, Kaolin u. anderen mageren Tonen; bei $Zn_3(PO_4)_2$, gepulvertem Granit u. Feldspat war SiO_2 ohne Wrkg. Die bei Böden nach ihrer Extraktion mit HCl beobachtete Zunahme des Basenbindungsvermögens trat bei gleicher Behandlung verschiedener kolloidfreier Substanzen nicht auf. In Anlehnung an Unterss. von FRAPS (vgl. Journ. Ind. and Engin. Chem. 5. 416; C. 1913. II. 76) wurden die HCl-Extrakte eines unvollständig „partiell“ kurze Zeit geglühten Bodens u. des ungeglühten Bodens untersucht u. hierbei festgestellt, daß die Löslichkeit der saure

Salze bildenden Basen (Fe_2O_3 u. Al_2O_3) in verdünnter HCl viel stärker zunimmt als die der neutralen Salze bildenden Basen. Glühverss. mit anderen Bodenproben zeigten ferner, daß das Basenbindungsvermögen partiell geglühter Oberkrumenböden um so mehr abnimmt, je größer deren Gehalt an organ. Substanz ist. Untergrundböden ohne organ. Substanz zeigten dagegen nach partiellem Glühen eine Zunahme des Basenbindungsvermögens. Nach Extraktion (dieser Böden) mit verd. HCl zeigten dieselben Untergrundböden ein vermindertes Basenabsorptionsvermögen. Vf. folgert aus diesen Verss., daß durch das Glühen der Dispersionsgrad der Böden zunimmt u. daher der verd. HCl eine größere Angriffsfläche bieten u. hierdurch die Löslichkeit des Fe_2O_3 u. Al_2O_3 vermehrt wird. (Journ. Agricult. Science 12. 372. 1922. Leeds, Univ.) BERJU.

E. Ramann und H. Sallinger, *Zur Frage der Indicatoren für Aciditätsbestimmungen in Böden. Vergleichende Untersuchung über die Verwendbarkeit der Clark-Lubsschen Farbstoffe amerikanischer und deutscher Fabrikation.* Ein Vergleich der Clark-Lubsschen Indicatoren aus der Fabrik LA MOTTE, Baltimore u. von MERCK, Darmstadt, mit der colorimetr. Doppelkeilmethode von BJERRUM (AHRENS Sammlung chem. u. chem.-techn. Vorträge 21. 1) ergab die Gleichwertigkeit der deutschen Fabrikate für acidimetr. Messungen. Vf. referieren über die Theorie, App. u. Verwendung des Verf. von BJERRUM. (Ztschr. f. anal. Ch. 63. 292—300. München.) JUNG.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

O. Bauer, *Gedächtnisrede für E. Heyn, 1867—1922*, den Vorstand der metallograph. Abteilung des Materialprüfungsamts u. bedeutenden Metallurgen. (Mitt. Materialprüfungs-Amt Berlin-Dahlem 40. 1—10. 1922. Berlin-Dahlem.) LÜDER.

A. J. Moxham, *Aufbereitung von Eisenerz mittels chemischer Verfahren.* Vf. beschreibt ein Verf. der Aufbereitung von Delaware-Grünsand mittels H_2SO_4 bei ca. 80° , wobei Kali als Düngemittel, $\text{Al}(\text{OH})_3$ für die Al-Fabrikation u. Fe gewonnen werden. (Iron Age 113. 1637—39.) FRANCKENSTEIN.

Theodore P. Holt, *Laboratoriumsversuche über chlorierendes Verbläserösten und Laugen.* Vf. hat Pb-, Ag-, Au- u. Cu-Erze unter Zusatz von Kochsalz, Pyrit u. Kohle geröstet. Der NaCl -Zusatz bewegte sich von 5—15%. Dann erfolgte Auslaugen mit schwach angesäuertem 22%ig. NaCl -Lsg. während eines Zeitraumes von 2—6 Tagen. Das Ausbringen von Silber wird erhöht, wenn etwas Eisen als FeCl_2 in die Lauge übergeht. Dem Röstgut zugesetztes CaCO_3 verbessert das Ausbringen an Ca erheblich, sofern auch genügend Pyrit vorhanden ist. (Engin. Mining Journ.-Press 117. 922—25. Pulacayo, Bolivia.) LÜDER.

Rudolf Schenck, *Die Verwendung von Sauerstoff und sauerstoffreicher Luft bei der Roheisenerzeugung.* Bei der Verwendung von reinem Sauerstoff im Fe-Hochofen dürften sich auf Grund der bekannten Diagramme folgende Änderungen einstellen: Die Gebläsemaschinen würden stark verkleinert werden, die Winderhitzer vollkommen fortfallen. Es träte erhebliche Kokersparnis ein, die sich besonders bei der Gewinnung von Ferromangan usw. bemerkbar macht. Die vergrößerte Reaktionsgeschwindigkeit ermöglicht eine größere Ofenleistung und bessere Ausnutzung der reduzierenden Gase. Ferner läßt sich die Temp. besser regulieren, u. die Gichtgase werden wertvoller. Schließlich tritt Verminderung der Cyanidbildung, Verringerung des S-Gehaltes im Roheisen u. Begünstigung der Carbidbildung ein. (Stahl u. Eisen 44. 521—26. Münster i. W.) LÜDER.

H. Esselbach, *Die Wärmebilanz des Kupolofens.* (Vgl. Die Wärme 46. 502; C. 1924. I. 1855.) Verss. ergaben, daß beim Kupolofen für Gußeisen durch Verwendung von erhitztem Wind keine merklichen Ergebnisse erzielt wurden, so daß die Verss. aufgegeben wurden. Sollen aber z. B. im Rolletofen hohe Temp. er-

zeugt werden, so ist die Verwendung von überhitztem Wind sehr angebracht. (Die Wärme 46. 524. 1923.)
FRANCKENSTEIN.

Frank Hodson und M. Sem, *Ein neuer norwegischer elektrischer Ofen für Roheisen*. Vf. beschreibt die Vorteile eines elektr. Topfofens, der in Norwegen mehrfach zur Ausführung gelangt ist. (Iron Age 113. 1585.)
FRANCKENSTEIN.

T. F. Baily, *Ein neuer elektrischer Ofen*. Beschreibung des neuen Messing-Schmelzofens von MILLER. (Metal Ind. [New York] 22. 32.)
FRANCKENSTEIN.

Larry J. Barton, *Die elektrische Raffination von Metallen*. Die Anwendung des elektr. Stromes in der Hüttenindustrie wird besprochen. (Foundry 52. 427—432.)
FRANCKENSTEIN.

B. Bogitoh, *Über die Entschwefelung der Metalle im festen Zustande*. Metalle, die techn. in Form kleiner Stücke, d. h. mit kleinem Vol. aber großer Oberfläche gewonnen werden u. außerdem porös sind, lassen sich rascher u. leichter entschwefeln als solche, die, wie Stahl, durch Schmelzen als kompakte Massen erhalten werden. Im erstgenannten Falle bleibt die Entschwefelung auch nicht an der Oberfläche stehen, sondern dringt ins Innere u. bewirkt auch eine Änderung der mechan. Eigenschaften des Metalls. Reduziert wurden Co- u. Ni-Oxyd, die noch 0,01—0,02% S enthielten. Als Reduktionsmittel wurden verwendet: Zuckerkohle, Anthrazit, Holzkohle, allein oder nach Zusatz von Alkali- bzw. Erdalkalicarbonat. Als ungeeignet erwiesen sich Zuckerkohle u. Anthrazit; gute Erfolge wurden erzielt mit Holzkohle, besonders bei Ggw. von CaCO₃.

Ferner wurde festgestellt, daß die Entschwefelung nur nach der vollständigen Red. der Oxyde beginnt, u. zwar gleichzeitig mit der Carburierung des Metalls, u. daß die Ggw. von Carbonat notwendig ist. Wenn Holzkohle allein auch schon gut wirkt, so liegt dies eben an ihrem reichen Carbonatgehalt. — Ein Ni-Würfel mit 0,015—0,02% S war noch spröde, ein solcher nach der oben angegebenen Behandlung mit nur noch 0,005% S keinesfalls. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 855—56.)
REINICKE.

J. F. T. Berliner, *Die Darstellung und die Eigenschaften reiner Eisenlegierungen*. IV. *Bestimmung des kritischen Gebietes reiner Eisen-Kohlenstofflegierungen mit der thermoelektrischen Methode*. Kurzes Referat aus Scientific Papers Nr. 484. Die Unters. nach der thermoelektr. Methode ergab Konstanz des Umwandlungspunktes A₂ (768°) bis zu Konz. von 0,45% C. Darüber hinaus konnte die A₂-Umwandlung nicht beobachtet werden. Die Temp. für die A₂ u. A₁-Umwandlungen stimmen mit den nach anderen Verff. gewonnenen Werten überein. Das obere Ende der A₂-Umwandlung ist scharf. (Journ. Franklin Inst. 197. 692 bis 693.)
JUNG.

O. Smalley, *Gußeisen und Massenleistung* (vgl. Metal Ind. [London] 23. 541; C. 1924. I. 958). Die Beziehungen zwischen Abkühlung u. Festigkeit werden besprochen. (Metal Ind. [London] 23. 563—65. 1923.)
FRANCKENSTEIN.

Leslie H. Marshall, *Mechanische Druckfestigkeit von schmiedbarem Gußeisen als Folge von Wärmebehandlung*. Wenn das schmiedbare Gußeisen langsam abgekühlt wird, anstatt plötzlich abgekühlt zu werden, ist der Widerstand gegen Stoß größer. (Journ. Franklin Inst. 197. 121—122.)
FRANCKENSTEIN.

O. Bauer, *Phosphorseigerungen in Flußeisen*. Wenn P-haltiges Fe in einer k. Kokille erstarrt, so scheiden sich an den Kokillenwandungen nahezu reine Fe-Kristalle aus, während die zurückbleibende Schmelze sich an P anreichert u. der vollkommen erstarrte Block vom Rande nach der Mitte zu deutliche Seigerung aufweist. Vf. hat an einer Reihe von Beispielen diese Seigerung analyt. u. metallograph. untersucht. P macht C-armes Eisen kaltbrüchig u. spröde, so daß bei Blockseigerung Zonen sehr verschiedener Festigkeit entstehen. Dies kann man zwar bis zu einem gewissen Grade dadurch verhüten, daß man beim Erstarren des P-haltigen Blockes

auf möglichst langsame Abkühlung in gut geheizten Tiefföfen achtet, jedoch ist bei Gewinnung von erstklassigem Material erforderlich, einen sehr niedrigen P-Gehalt anzustreben. (Mitt. Materialprüfungs-Amt Berlin-Dahlem 40. 71—88. 1922. Berlin-Dahlem.)

LÜDER.

F. M. Becket, *Einige Wirkungen von Zirkonium in Stahl*. (Trans. Amer. Electr. Soc. 43. 261—69. 1923. — C. 1923. IV. 984.)

BEHRLE.

George K. Burgess und G. Willard Quick, *Ein Vergleich der desoxydierenden Wirkungen von Titan und Silicium auf die Eigenschaften von Schienenstahl*. Es wurde festgestellt, 1. daß Hohlräume mehr bei Titan- als bei Silicium-eisen vorkommen, 2. daß die mit Ti versetzten Schienen härter im Bruch waren u. gleichförmigeren Bruch zeigten als die mit Ferrosilicium behandelten, 3. daß durch Zusatz von Ti die C-Ausscheidungen zurückgehen, 4. daß N mit Ti oder Si verbunden ist, 5. daß bei 8 bis 10 Pfund Ferrokohlenstoffitan pro t die durch C reduzierbaren Oxyde herabgesetzt werden, während bei größerem Zusatz die durch C reduzierbaren Oxyde fehlen, 6. daß mit Ti versetzter Stahl beim Behandeln mit HCl prakt. keine Streifen zeigt, die dagegen bei Si-Schienen auftreten, 7. daß mit Ti behandelte Schweißenden in der Härte gleichförmiger sind als Si-Schweißenden, 8. daß von einem Zusatz von 8—10 Pfund an Ferrokohlenstoffitan ca. 19% Ti u. von einem Zusatz von 10—13 Pfund ca. 33% Ti im Stahl bleiben, während bei Si 81% zurückbleiben, 9. daß sich im Ti-Stahl S-Einschlüsse mehr zerteilt befinden als im Si-Eisen, hiervon ist das Festhalten des Ti im Stahl abhängig. (Journ. Franklin Inst. 197. 118—120.)

FRANCKENSTEIN.

H. H. Shepherd, *Mitteilungen über Guß aus Eisen mit Stahl*. „Combined iron and steel“, der seit Weltkriegsbeginn in Aufnahme kam, u. dessen Herst., Eigenschaften u. Verwendung LONGMUIR (vgl. Journ. Birmingham Met. Soc. 8. 191 [1921]) beschrieb, wie auch der von GREEN (vgl. Metal Ind. [London] 23. 113; C. 1924. I. 238) beschriebene „crucible composite steel“ — ein Mischstahl — werden für Schneiden an Prüfmaschinen, Stempel, Preßwerkzeuge usw. benutzt. Bei dem einen Werkstoff wirkt das Eisen, beim anderen der niedrig gekohlte Stahl als Stoßaufnehmer. Aus diesen Werkstoffen hergestellte Stäbe brauchen nie wieder gehärtet oder wieder angelassen zu werden. Sie werden nur nach Bedarf geschliffen. Die beiden Bestandteile haften durch natürliche Schweißung, nicht durch mechan., aneinander. Die Arbeit enthält genaue Angaben über die Zus. des „Eisenteiles“ u. des „Stahlteiles“ von „combined iron and steel“. Der C-Gehalt des Eisenteiles darf 0,20% nicht überschreiten, da sonst Härtung auftritt, die die Widerstandskraft gegen Stoß herabsetzt. Kleine Zusätze von Cr u. W zum Stahlteil steigern die Zähigkeit u. vermindern den Verschleiß. — Die Prüfungsvorschriften für diese Werkstoffe müssen im Original eingesehen werden. Mißerfolge mit beiden Werkstoffen sollen hauptsächlich auf Fehlern bei der Herst. der Rohblöcke u. Knüppel beruhen, das wird durch Mikrolichtbilder belegt. (Metal Ind. [London] 24. 577—78. 588.)

NEUFELD.

Franz Sommer, *Die Fortschritte der Elektrostahlerzeugung*. (Stahl u. Eisen 44. 490—96. 526—30. 553—60. Düsseldorf-Oberkassel.)

LÜDER.

Max Bodenstern (nach Verss. von P. Windelband), *Der Mechanismus der hüttenmännischen Zinkgewinnung*. Vf. diskutiert die verschiedenen Möglichkeiten, nach denen in der Zinkmuffel die Red. von ZnO vor sich gehen kann. Auf Grund der vorhandenen Literatur u. der Verss. wird gezeigt, daß ZnO mit erheblicher Geschwindigkeit von CO reduziert wird, daß ferner die Reduktionstemp. des ZnO stark abhängig ist von der Art der verwendeten Kohle. Schließlich ist in den Muffelgasen stets CO, vorhanden, deren Menge steigt, wenn man die Gase schneller aus der Muffel entfernt. Da auch solche Kohlenteile an der Red. teilnehmen, die vom ZnO räumlich entfernt ist, vollzieht sich der Prozeß prakt. nach folgenden

Gleichungen: 1. $ZnO + CO = Zn + CO_2$, 2. $CO_2 + C = 2CO$. (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 439—45. Berlin, Univ.) LÜDER.

W. L. B. Emmett, *Kraft aus Quecksilber-Dampf*. Beschreibung der Quecksilber-Dampf-Turbine der General Electric Company. (Metal Ind. [New York] 22. 33—34.) FRANCKENSTEIN.

Paul D. Merica, *Forschungsgang in der Nichteisenindustrie*. Sammelbericht über die Herst. von Metallgegenständen (außer Eisen), ihre Verwendung u. Brauchbarkeit. (Ind. and Engin. Chem. 15. 895—97. 1923. New York [N. Y.]) GRIMME.

—, *Metallüberzüge*. (Vgl. S. 237.) Unter Anführung der betreffenden Literatur werden die Metallüberzüge mittels Cr u. Ni u. besonders die Nachteile des Cyanbades besprochen. (Zentralbl. d. Hütten u. Walzw. 29. 51.) FRANCKENSTEIN.

Kevie W. Schwartz, *Stahlverchromung unter Verwendung von Chromanoden*. (Trans. Amer. Electr. Soc. 44. 451—66. 1923. — C. 1924. I. 1264.) BEHLE.

O. Bauer, *Rostversuche und Säurelöslichkeit mit zwei Schienenabschnitten*. Zwei Eisenbahnschienenabschnitte, welche im Laufe der Zeit verschieden stark gerostet waren, wurden chem. u. metallograph. geprüft. Bei ungefähr gleichem Gehalt an Mn, P, S u. Cu enthielt Schiene I 0,43% C u. 0,21% Si; Schiene II 0,12% C u. 0,50% Si. Entsprechend zeigte das Schlibbild von I viel, das von II wenig Perlit. Herausgeschnittene Probeplättchen wurden je 30 Tage lang der Wrkg. von dest. W., 1%ig. NaCl-Lsg. u. dem Einfluß der Atmosphäre ausgesetzt, wobei die Gewichtsabnahme der Proben aus I stets größer war als die der Proben aus II. Angriffsverss. mit 1%ig. H₂SO₄, die 72 Stdn. lang fortgeführt wurden, ergaben das gleiche Resultat. (Mitt. Materialprüfungs-Amt Berlin-Dahlem 40. 65—71. 1922. Berlin-Dahlem, Materialprüfungsamt.) LÜDER.

Wilbert J. Huff, *Kolloidale Lösungen als Schutzmittel gegen Korrosionen*. Sauber gereinigte Stahlplättchen wurden in Ammoniumoleat bzw. W-Öl-Emulsion einerseits u. dest. W. andererseits eingetaucht u. dann der Luft ausgesetzt u. hierauf die Wrkg. der Schutzmittel festgestellt. Als bestes Verf. hat sich erwiesen: sorgfältiges Waschen mit W., darnach sofortiges Bestreichen mit einer geeigneten Emulsion u. darauf Einreibung mit Öl. (Chem. Metallurg. Engineering 25. 865—66. 1921. Pittsburg, Bureau of Mines.) FRANCKENSTEIN.

Victor Tanier, Selsigneaux, Belg., *Metallurgischer Regenerativ-Röhren- oder Muffelofen*, dad. gek., daß ein Wechselbetrieb zwischen den beiden zu Seiten der mittleren Ofenquerachse liegenden Gruppen von Arbeitsräumen, Luft- u. Gaskanälen sowie Regeneratoren geführt wird, u. daß die in Richtung der Ofenlängsachse, an deren beiden Seiten die Luft- u. Gasgeneratoren liegen, abwechselnd aufeinanderfolgenden Gas- u. Luftkanäle zur Beflammung der Muffeln in einer mittleren, die Räume für die Muffeln trennenden Längswand hochführen u. je für sich mit einem besonderen Regenerator verbunden sind. — Der Ofen eignet sich für die Beflammung von Muffeln, besonders solchen, welche zur Red. von Zink-erzen gebraucht werden. (D. R. P. 396897 Kl. 40a vom 30/4. 1922, ausg. 11/6. 1924.) KÜHLING.

Erich Vogt und Ludwig Kirchhof, Berg-Gladbach, *Schmelzofen (Siemens-Martinofen) mit Kohlenstaubfeuerung* u. gleichbleibender Flammenrichtung, wobei die Abgase mit Hilfe eines Rekuperators zur Vorwärmung der Sekundärluft verwendet werden, dad. gek., daß 2 Staubverbrennungskammern am einen Ende des Schmelzherdes einander gegenüberliegend zu beiden Seiten des Herdes angeordnet sind u. daß der Abstich des Herdes am gleichen Ende des Ofens zwischen den beiden Staubverbrennungskammern liegt, während die Aufgabe des Schmelzgutes dem Abstich gegenüber am hinteren Ende des Ofens zwischen den Abzügen für die Abgase erfolgt. — Im Gegensatz zu den bekannten Schmelzöfen mit Kohlen-

staubfeuerung und gleichbleibender Flammenrichtung ist der Ofen gemäß vorliegender Erfindung auch für größere Leistungen geeignet. (D. R. P. 396512 Kl. 18b vom 10/8. 1922, ausg. 3/6. 1924.) KÜHLING.

Hermann Blome, Großsiede, *Herstellung von kohlenstoff- und siliciumarmem Ferrochrom durch oxydierende Behandlung* des kohlenstoff- u. siliciumhaltigen Ferrochroms, 1. dad. gek., daß die oxydierende Behandlung bei Ggw. eines im period. System links vom Cr stehenden Metalles geschieht. — 2. dad. gek., daß kohlenstoffhaltiges Ferrochrom mit einem Siliciumgehalt nicht über 1%, der oxydierenden Behandlung nach Zusatz eines im period. System links vom Si stehenden Metalles unterworfen wird. — 3. dad. gek., daß kohlenstoffhaltiges Ferrochrom mit einem Gehalt über 1% Si der oxydierenden Behandlung bei Ggw. eines im period. System zwischen Cr u. Si stehenden Metalles unterworfen wird. — Ein als Zusatz geeignetes Metall ist V. (D. R. P. 382356 Kl. 18b vom 12/1. 1921, ausg. 16/1. 1924.) KÜ.

A. M. Byers Company, Pittsburgh, V. St. A., *Herstellung von Schweißisen aus granuliertem Flußeisen*. (Kurzes Ref. nach A. P. 1469373 vgl. C. 1924. I. 513), 1. dad. gek., daß die Granulierung des Flußeisens in dem mit fl. Puddelschlacke gefüllten Behälter selbst erfolgt. — 2. dad. gek., daß das Flußeisen in dünnem Strahl in die Schlackenpfanne geleitet wird. — 3. dad. gek., daß die am Boden der Schlackenpfanne sich ansammelnden Granalien nach Abgießen der Schlacke in dem Behälter selbst zusammengepreßt werden. — 4. Vorr. zur Ausführung des Verf. nach Anspruch 1—3, dad. gek., daß der Schlackenbehälter sich nach oben hin verjüngt. — Granulierung u. Mischung des geschmolzenen Stahls mit der Schlacke erfolgt in einem Arbeitsgange im Gegensatz zu dem bekannten Verf., bei dem der fertig granuliert kalte Stahl mit Schlacke gemischt wird. (D. R. P. 396945 Kl. 18b vom 6/8. 1920, ausg. 16/6. 1924.) KÜHLING.

George M. Smith und Alvin A. Claassen, Chicago, *Herstellung von Stahl*. Rostige Eisenabfälle u. Al werden gemischt u. die Mischung unter solchen Bedingungen in einen Ofen eingeführt, daß keine Rk. eintritt, bevor die M. die Temp. erreicht hat, bei der die bekannte Thermitk. zwischen dem Fe₂O₃ u. dem Al einsetzt. (A. P. 1491929 vom 26/7. 1922, ausg. 29/4. 1924.) KÜHLING.

John A. Baumgardner, Detroit, *Härtungsmittel für Eisen und Stahl*, bestehend aus einer kohlenstoffhaltigen M. u. Calciumacetat. (A. P. 1492192 vom 7/10. 1921, ausg. 29/4. 1924.) KÜHLING.

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a/M. (Erfinder: Gustav Schreiber, Griesheim a/M.), *Schutz von geschmolzenem Magnesium und dessen Legierungen gegen Oxydation*, dad. gek., daß die im Hauptpatent zur Verwendung als Schlichte geschützten Stoffe auf die Oberfläche des geschmolzenen Metalles gebracht oder als Dämpfe darübergeleitet werden. — Geeignet sind besonders: Schwefel, Magnesium- oder Ammoniumoxalat, (NH₄)₂CO₃, Harnstoff u. dgl. (D. R. P. 387979 Kl. 31c vom 20/12. 1922, ausg. 7/1. 1924. Zus. zu D.R.P. 368906; C. 1923. II. 905.) KÜHLING.

Paul G. Ehrhardt, Frankfurt a/M., *Verbesserung der Platinmetalle, der Metalle der Goldreihe und der Metalle der Eisenreihe*, insbesondere zur Erhöhung der Härte von Pt, Pd, Ir, Rh, Os, Ru, Au, Ag, Cu, Fe, Ni, Co u. Mn, dad. gek., daß den Metallen Li in kleineren Mengen zugesetzt wird. — Die Platinmetalle, sowie Au, Ag u. Cu werden erheblich härter als Stahl. Auch andere Eigenschaften dieser u. der Metalle der Eisenreihe werden verbessert. (D. R. P. 398377 Kl. 40b vom 22/9. 1922, ausg. 2/6. 1924.) KÜHLING.

Walther Mathesius und Hans Mathesius, Charlottenburg, *Herstellung von Legierungen aus Kupfer und Blei*, 1. dad. gek., daß der Cu-Pb-Mischung so viel Erdalkalimetalle zugesetzt werden, daß das Cu vollständig in der Verbindungsform Cu₂Ca abgebunden ist. — 2. dad. gek., daß auch das Pb ganz oder teilweise in

eine Verb. von der Formel $Pb_3Ca(Sr, Ba)$ überführt wird. — 3. gek. durch Zusammenschmelzen von Pb u. Cu u. Einführung der entsprechenden Menge eines Erdalkalimetalls in die Schmelze. — Die Legierungen sind haltbar. Haltbare Legierungen von Cu u. Pb konnten bisher nicht dargestellt werden, geschmolzenes Pb löst zwar einige % Cu, scheidet sie aber beim Erkalten wieder ab. (D. R. P. 355336 Kl. 40b vom 7/6. 1921, ausg. 3/1. 1924.) KÜHLING.

Henry C. Kirk, Roland Park, und George H. Dumler, Baltimore, *Legierung*, bestehend aus 70% Cu, 20% Ni u. 10% Fe. (A. P. 1491913 vom 23/5. 1919, ausg. 29/4. 1924.) KÜHLING.

General Electric Co., Ltd., London, übert. von: Patent-Treuhand-Ges. für Elektrische Glühlampen, Berlin, *Legierungen*. Gepulvertes W wird mittels C-haltiger Gase oder fester Kohle in Wolframcarbid mit einem C-Gehalt von 3 bis 10% verwandelt, das Carbid mit mehr als 10% von Fe, Ni, Co oder mehreren dieser Metalle gemischt, zu Gegenständen von gewünschter Form gepreßt u. innerhalb nicht oxydierender Gase oder nach Einbetten in Kohle oder Graphit gesintert. (E. P. 213524 vom 30/7. 1923, Auszug veröff. 21/5. 1924. Prior. 29/3. 1923.) KÜ.

General Electric Co., Ltd., London, übert. von: Patent-Treuhand-Ges. für Elektrische Glühlampen, Berlin, *Legierungen*. Die Legierungen, welche zur Herst. von Werkzeugen, Stempeln u. dgl. geeignet sind, enthalten 95,5–97% W u. 3–4,5% C, an Stelle von W auch Mo oder Cr, an Stelle von C auch B, Ti oder Si. Sie werden im Lichtbogen erschmolzen u. durch Abstellen des Lichtbogens oder Eingießen in Formen rasch abgekühlt, wodurch sie ein gleichmäßiges mikrokristallin. Gefüge erhalten. (E. P. 213214 vom 30/7. 1923, Auszug veröff. 14/5. 1924. Prior. vom 21/3. 1923.) KÜHLING.

G. Stig und E. Stig, Odda, Norwegen, *Legierungen*. Cr, Mn o. dgl. enthaltende Eisen- oder Stahllegierungen von niedrigem Gehalt an C u. Si werden erhalten, wenn in üblicher Weise gewonnene Legierungen in der Bessemerbirne so lange geblasen werden, bis die den gewünschten Grad übersteigende Menge C verbrannt ist; hierauf wird die M. gepulvert, mit gepulverten Metalloxyden gemischt, brikettiert u. in geschmolzenes Eisen oder Stahl eingetragen, gegebenenfalls unter Zusatz von Al oder weiteren Mengen von Metalloxyd. (E. P. 213568 vom 22/3. 1924, Auszug veröff. 28/5. 1924. Prior. 27/3. 1923.) KÜHLING.

Metallbank und Metallurgische Gesellschaft, Frankfurt a/M., *Änderung von physikalischen Eigenschaften von Metallen*. Die Metalle werden zunächst in bekannter Weise in Einzelkristalle verwandelt, dann bei verhältnismäßig niederen Temp. gestreckt u. die Temp. langsam, z. B. um 20° innerhalb von 24 Stdn., auf eine höhere Rekristallisationstemp. gebracht. Bei Al z. B. beträgt die Anfangstemp. 250–500°, die Endtemp. 600–650°, bei Sn die erstere 20–100°, die letztere 200–230°. (E. P. 213575 vom 24/3. 1924, Auszug veröff. 28/5. 1924. Prior. 31/3. 1923.) KÜHLING.

Compagnie des Forges de Chatillon, Commentry & Neuves-Maisons, Paris, *Härten von Gegenständen* in einer über der krit. liegenden Temp., 1. dad. gek., daß das Härten durch mehrmaliges kurzes Eintauchen des zu behandelnden Gegenstandes in einem Bade von begrenztem Umfange erfolgt. — 2. Vorr. zur Anwendung des Verf. nach Anspruch 1 u. zum Härten von Stangen großer Länge in einem in senkrechter Richtung beweglichen oder festen, die Fl. enthaltenden Becken, dad. gek., daß die zu härtenden Gegenstände auf Trägern ruhen, welche an einem beweglichen oder festen Balken aufgehängt sind u. die erhitzten Gegenstände in einer passenden Entfernung von dem Balken halten, wobei bei feststehendem Becken u. Balken der Spiegel der Fl. mehrere Male durch geeignete Mittel gehoben u. gesenkt wird. — Das Verf. erleichtert das Erkennen des Zeitpunktes, an

dem eine bestimmte Härtewrg. erzielt ist. (D. R. P. 396946 Kl. 18c vom 1/12. 1921, ausg. 16/6. 1924.) KÜHLING.

Nicolaus Meurer, Berlin-Tempelhof, *Verdichtung des Gefüges von durch Zerstäubung flüssigen oder durch Niederschlag verdampften Metalles entstandenen Schichten*, 1. dad. gek., daß die in den durch zerstäubtes, vergastetes oder verspritztes Metall erzeugten Schichten entstandenen, nach dem Gefügeinnern reichenden Poren mit solchen Stoffen ausgekleidet werden, welche entweder allgemein den meisten chem. Einflüssen oder wenigstens solchen chem. Angriffen widerstehen, denen die Schichten später auszusetzen sind. — 2. dad. gek., daß während oder nach Beendigung des Metallspritzprozesses die Poren der Arbeitsstücke durch Einspritzen, Einreiben, Eintreiben, Bepinseln oder Eintauchen mit fl. oder breiartigen, die Füllmittel enthaltenden oder sie bildenden Stoffen bearbeitet werden. — Als Füllmittel können Zement, Gips, CaO, Lacke, Fettstoffe, bituminöse MM. usw. dienen. (D. R. P. 396775 Kl. 75c vom 17/6. 1923, ausg. 10/6. 1924.) KÜHLING.

Robert Hopfelt, Hamburg, *Verschweißen von Aluminiumteilen*, wobei die entstehenden Oxydhäute auf mechan. Wege zerrissen werden, dad. gek., daß die Wandungen der zu verschweißenden Stellen auf Temp. erhitzt werden, bei denen das Al weich zu werden beginnt, also Temp., die zwischen 250° u. dem F. des Al liegen, worauf Al oder ähnliche sich legierende Metalle mittels des Metallspritzverf. aufgeschleudert werden u. durch die Heftigkeit der auftreffenden Teilchen eine Verschweißung der von ihnen getroffenen Aluminiumflächen eintritt. — Bei dickeren Werkstücken findet mehrfach abwechselnd ein Erhitzen u. Aufschleudern statt. (D. R. P. 397242 Kl. 49f vom 29/10. 1922, ausg. 17/6. 1924.) KÜHLING.

Fritz Stumpf, Köln a. Rh., *Löten von Aluminium*, 1. gek. durch eine Legierung von 4 Gewichtsteilen reinem Zn u. einem Gewichtsteil reinem Al. — 2. gek. durch eine Legierung von 22 Teilen Zn, 3 Teilen Al, 0,2 Teilen Cu u. 2 Teilen Sn. — Die Legierung von Zn, Al, Cu u. Sn dient als Vorlot, die von Zn u. Al als Hauptlot. (D. R. P. 390886 Kl. 49f vom 23/11. 1921, ausg. 25/2. 1924.) KÜHLING.

Wolfgang Günther Melzer, Hörde i. Westf., *Verbinden von Aluminium*, dad. gek., daß zum kittmäßigen Verbinden zweier Aluminiumstücke entweder Essigsäure oder Apfelsäure, Citronensäure, Salicylsäure, Benzoesäure getrennt zur Anwendung kommen, von welchen jede der angegebenen Säuren nicht nur Reduktionsmittel u. Flußmittel ist, sondern als Bindemittel im Werkstück erhalten bleibt. — Es entstehen Aluminiumsalze der angewendeten Säuren, welche mit dem Metall eine Art Legierung bilden, die verkittend wirkt. (D. R. P. 388573 Kl. 49f vom 17/12. 1921, ausg. 18/1. 1924.) KÜHLING.

Telephon-Apparat-Fabrik E. Zwietusch & Co. G. m. b. H., Komm.-Ges., Charlottenburg, *Lötmittel für mit Lack überzogene Gegenstände*, z. B. dünne Drähte, gek. durch eine derartige Zus., daß der Lacküberzug unter der Einw. der beim Lötvorgang erzeugten Wärme teilweise aufgelöst wird u. selbst als Lötmittel wirkt. — Z. B. wird dem als Flußmittel verwendeten Kolophonium Terpentinöl beigemischt. (D. R. P. 397179 Kl. 49f vom 10/2. 1922, ausg. 14/6. 1924.) KÜHLING.

A. Desgraz, Clausthal, *Entzinkung von zinkhaltigen Materialien mit Hilfe von Reaktionsmitteln*, dad. gek., daß den zu schmelzenden oder geschmolzenen Materialien als Reaktionsmittel solche Zusätze gegeben werden, welche in der Hitze in die Entzinkung bewirkende Basen u. in die Lsg. des gebildeten ZnO veranlassende Säure zerfallen, u. daß die entstandenen gasförmigen, das gebildete ZnO enthaltenden Prodd. abgekühlt u. in geeigneter Weise behandelt werden, worauf das entstandene Zinksalz aus der Lsg. im trockenen Zustand gewonnen u. auf ZnO weiter verarbeitet wird. — Als Zusatz ist besonders Gips geeignet. (D. R. P. 396283 Kl. 40a vom 22/11. 1918, ausg. 30/5. 1924.) KÜHLING.

Rudolf Mades, Berlin-Schöneberg, *Herstellung eines stoß- und schlagfesten Emailleüberzuges* auf Gegenständen aus Metall, insbesondere aus Gußeisen, Temperguß, Schmiedeeisen, Stahl u. Stahlguß, bei welchem zuerst eine Grundemailschicht u. hernach auf diese eine Deckemailschicht aufgebrannt wird, gek. durch Auftragen einer so stark verd. Aufschwemmung des Grundemailpulvers, daß nach dem Aufbrennen das Grundemail einen äußerst feinen, dem unbewaffneten Auge unsichtbaren Überzug bildet. — Die Erzeugnisse können sehr erheblichen Stößen u. Schlägen ausgesetzt werden, ohne daß Abplatzungen erfolgen. (D. R. P. 396752 Kl. 48c vom 29/12. 1922, ausg. 10/6. 1924.) KÜHLING.

Edmund Schröder, Berlin, *Emailverfahren*, 1. dad. gek., daß der den Emailüberzug bildende Glasfluß mit einem fl. Brennstoff zu einer im Farberzstäuber mittels Druckgases verarbeitbaren M. vermahlen u. diese, unter Verbrennung des fl. Brennstoffes im Treibgase des Zerstäubers, im schmelzfl. zerstäubtem Zustande auf die zu emailierende Fläche geschleudert wird. — 2. dad. gek., daß der zu verarbeitende Fluß aus den in passendem Verhältnis in wasserfreier Form gemischten Rohstoffen mit suspendierenden Kolloiden in der Brennstoffflamme gebildet wird. — Das Verf. erzielt gegenüber den bekannten Verff. wesentliche Ersparnisse an Brennstoff. (D. R. P. 397241 Kl. 48c vom 4/11. 1920, ausg. 17/6. 1924.) KÜHLING.

IX. Organische Präparate.

G. Welssenberger, *Über die chemischen Grundlagen des Kresolverfahrens*. Durch Unters. der physikal. Eigenschaften von Gemischen, die aus einem der drei isomeren Kresole u. A., Ä. oder Aceton bestanden, wurde die B. von Molekülverb. bestätigt. Für die Praxis ergibt sich hieraus bezw. aus den ermittelten Dampfdruckkurven, daß man die Absorption nicht höher treiben darf, als bis zu einem Verhältnis von 2 Mol. Kresol : 1 Mol. A. (30% A. : 70% Kresol) bezw. zu 1 Mol. Ä. oder Aceton (34% Ä., 35% Aceton). o-Kresol erniedrigt den Dampfdruck am meisten, ist also bestes Absorptionsmittel für A. Ihm folgt die p- u. m-Verb., welche letztere um 35% weniger kräftig ist. Bei Aceton beträgt dieser Unterschied der Isomeren nur 10%, bei Ä. 1%. (Kunststoffe 14. 33—35.) ZAHN.

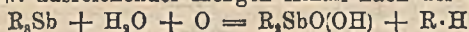
Frederick B. La Forge und **Gerald H. Mains**, *Furfurol aus Maisspindeln*. III. *Einfluß von Katalysatoren auf die Furfurolausbeute bei dem Dampfdigestionsprozeß*. (II. vgl. Ind. and Engin. Chem. 15. 223; C. 1924. I. 1709.) Verss. ergaben, daß HCl, H₂SO₄ u. H₃PO₄ erhöhend auf die Furfurolausbeute wirken, wenn sie in solchen Mengen zugesetzt waren, daß das Ausgangsmaterial dadurch neutralisiert wurde. Stärkere Zusätze waren ohne Wrkg. Die Mineralsäuren machen organ. Säuren, vor allem Ameisensäure frei, welche die Ausbeute erhöhen. Aus diesem Grunde ergab auch der direkte Zusatz von Ameisensäure die höchste Ausbeute. Ähnlich wirkte SO₂, wodurch der Nachweis erbracht wurde, daß die Ausbeute durch reduzierende Substanzen bedingt ist. Vom Kostenstandpunkt aus eignen sich als Katalysatoren am besten H₂SO₄ u. SO₂, die Ausbeuten konnten durch sie auf 9% gesteigert werden. (Ind. and Engin. Chem. 15. 1057—60. 1923. Washington [D. C.]) GRIMME.

Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges. und **Hans Schmidt**, Radebeul b. Dresden, *Darstellung von Moxoarylantimonverbindungen*, dad. gek., daß man Diarylantibinoxyde oder deren Deriv. in sauren Medien, wie Eg. oder HCO₂H oder alkoh. HCl, stehen läßt oder erwärmt (hierzu vgl. auch SCHMIDT, LIEBIGS Ann. 429. 123; C. 1923. III. 37). (D. R. P. 397458 Kl. 12o vom 26/11. 1921, ausg. 21/6. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges., Radebeul b. Dresden, Herstellung von sekundären und tertiären aromatischen Antimonverbindungen, dad. gek., daß man zur Herst. von Diarylstibinoxyden die Monoarylstibinoxyde u. zur Herst. von Triarylstibinen die Diarylstibinoxyde auf geeignete Temp. erhitzt. — Man erhitzt z. B. Phenylstibinoxyd mehrere Stdn. im CO₂-Strom auf 100°. Das von fl. *Diphenylstibinoxyd* durchtränkte Sb₂O₃ wird mit h. A. extrahiert. Beim Erkalten der alkoh. Lsg. krystallisiert das *Diphenylstibinoxyd*, [(C₆H₅)₂Sb]₂O, F. 78–80°, aus. Erhitzt man dieses im CO₂-Strom auf 180–200° u. extrahiert mit Ä., so geht es in *Triphenylstibin*, (C₆H₅)₃Sb, aus A. Krystalle, F. 53°, über (hierzu vgl. auch SCHMIDT, LIEBIGS Ann. 429. 123; C. 1923. III. 37). (D. R. P. 389151 Kl. 12o vom 25/1. 1920, ausg. 26/1. 1924.)

SCHOTTLÄNDER.

Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges. und Hans Schmidt, Radebeul-Dresden, Darstellung von Diarylantimonverbindungen, dad. gek., daß man auf Triarylstibine Peroxyde einwirken läßt, bei Ggw. von mindestens soviel Alkali, daß es zur Lsg. der gebildeten Diarylstibinsäure ausreichend ist, gegebenenfalls unter Zufuhr von Wärme. — Während bei Abwesenheit von Alkali die Oxydation der Triarylstibine ohne Abspaltung von Aryl zu Triarylstibinsäuren R₃Sb(OH)₃ führt, verläuft sie bei Ggw. ausreichender Mengen Alkali nach der Gleichung:



unter B. von Diarylstibinsäuren. Z. B. wird das nach dem Verf. des D. R. P. 359151 (vorst. Ref.) erhältliche *s. p-Triacetylaminotriphenylstibin* in CH₂OH u. verd. NaOH mit 3%ig. H₂O₂ oder mit Na₂O₂ bis zur Lsg. gerührt. Beim Einleiten von CO₂ fällt die sich bei ca. 250° unter Braunfärbung prod., mit dem durch Oxydation von *s. Diacetylaminodiphenylstibin* erhältlichen prod. ident. *s. p-Diacetylaminodiphenylstibinsäure* aus. — Analog erhält man durch Oxydation von in Aceton gel. *Triphenylstibin* mit einer h. Mischung von W., verd. NaOH u. 3%ig. H₂O₂ die *Diphenylstibinsäure*. Zur Reinigung wird diese aus verd. HCl krystallisiert, wobei sie in *Diphenylstibinsäurechlorid*, aus Bzl. Krystalle, F. gegen 175°, übergeht, das in bekannter Weise in *Diphenylstibinsäure* zurückverwandelt werden kann (hierzu vgl. auch SCHMIDT, LIEBIGS Ann. 429. 123; C. 1923. III. 37). (D. R. P. 394795 Kl. 12o vom 23/11. 1921, ausg. 9/5. 1924.)

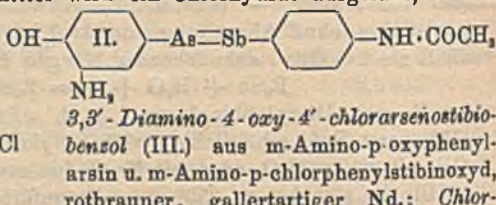
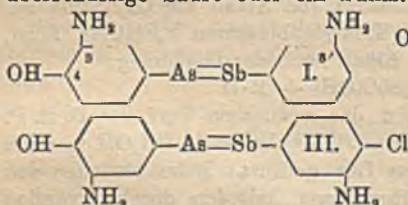
SCHOTTLÄNDER.

Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges., Radebeul b. Dresden, und Hans Schmidt, Oberlöbnitz b. Dresden, Herstellung von Komplexverbindungen aromatischer Stibinsäuren, dad. gek., daß man die Stibinsäuren als solche oder in Form ihrer Salze mit Salzen, Hydroxyden oder Oxyden von Metallen zur Umsetzung bringt, unter Ausschluß der gegenseitigen Einw. von phenylstibinsäurem NH₄ u. Cu-Salzen. — Beispiele sind angegeben für die Herst. der *Ag-Komplexverb.* von *p-Acetylaminophenylstibinsäure* durch Umsetzung von *p-acetylaminophenylstibinsäurem* Na u. AgNO₃, bezw. durch Einw. von feuchtem Ag₂O auf die freie Säure; ll. in verd. NaOH, die verd. Lsg. gibt mit NaCl keinen Nd. von AgCl, mit (NH₄)₂S schwarzes Ag₂S, — der *Hg-Komplexverb.* von *p-Acetylaminophenylstibinsäure* aus dem Na-Salz der Säure u. HgCl₂; das Na-Salz der Hg-Komplexverb. ist ein in W. mit nahezu neutraler Rk. l. Pulver, — der *Sb-Komplexverb.* von *p-Acetylaminophenylstibinsäure*, aus dem Na-Salz der Säure u. SbCl₃; ll. in NaOH unter B. des entsprechenden l. Na-Salzes, — der *Cu-Komplexverb.* von *p-Acetylaminophenylstibinsäure* aus dem Na-Salz der Säure u. CuSO₄; in verd. Alkalien ll. Pulver, in der alkal. Lsg. läßt sich das Cu mit wenig (NH₄)₂S nachweisen, — der *Fe^{II}-Komplexverb.* von *Phenylstibinsäure* aus dem Na-Salz der Säure u. FeSO₄, in sehr verd. NaOH ll. Pulver, Fe-Rk. entsteht erst nach Zuga bevon (NH₄)₂S zu der alkal. Lsg., — sowie der *Ag-Komplexverb.* von *p-Benzolsulfonamidophenylstibinsäure* aus dem Na-Salz der Säure u. AgNO₃; das Na-Salz der Ag-Komplexverb. ist in W. ll. Die Prodd. finden

therapeut. Verwendung. (D. R. P. 396864 Kl. 12o vom 27/7. 1920, ausg. 10/6. 1924.)

SCHOTTLÄNDER.

Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges., Radebeul b. Dresden, Herstellung von organischen Arsen-Antimonverbindungen, dad. gek., daß man aromat. primäre Arsine auf solche primären aromat. Stibinoxyde, welche Substituenten, die nach bekannten chemotherapeut. Erfahrungen die Heilwrkg. begünstigen, wie die NH₂-Gruppe im Kern haben, u. deren Derivv. in der Weise einwirken läßt, daß man die beiden Komponenten in ihren wss. sauren Lsgg., gegebenenfalls unter Zusatz von Alkoholen, zusammenbringt u. nach vollendeter Umsetzung gegebenenfalls durch geeignete Fällmittel die gebildeten Prodd. ausfällt. — Beispiele sind angegeben für die Herst. von 4-Oxy-3,3'-diaminoarsenostibiobenzol (I.) aus m-Amino-p-oxyphenylarsin u. m-Aminophenylstibinoxyd, braunes, in W. unl., in NaOH mit braunroter Farbe l. Pulver; NH₄Cl bewirkt Wiederausfällung, Oxydationsmittel führen, zu der alkal. Lsg. hinzugefügt, zur Spaltung des Mol., schon Luft hat dieselbe Wrkg. HCl löst die in W. oder A. suspendierte Verb. ebenfalls, durch überschüssige Säure oder ein Fällmittel wird ein Chlorhydrat ausgefällt, — von



hydrat orangegelbes, in W. u. CH₃OH l., in Ä. unl., verhältnismäßig luftbeständiges Pulver, — sowie von 4-Oxy-4'-acetylamino-3-aminoarsenostibiobenzol (II.) aus dem Aminooxyphenylarsin u. p-Acetylamino-phenylstibinoxyd, braunes Pulver, II. in verd. NaOH, nach Befeuchten mit CH₃OH in verd. HCl l. As u. Sb lassen sich nach dem Zerstören der organ. Verb. durch Schmelzen mit Na₂CO₃ u. NaNO₃ leicht mit H₂S nachweisen. Die gegenüber Trypanosomen- u. Spirochätenerkrankungen Heilwrkkg. aufweisenden Prodd. finden therapeut. Verwendung. (D. R. P. 396697 Kl. 12o vom 1/10. 1913, ausg. 10/6. 1924.)

SCHOTTLÄNDER.

Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges., Radebeul b. Dresden, Herstellung von organischen Arsen-Antimonverbindungen, darin bestehend, daß man in weiterer Ausbildung des D. R. P. 396697 dreiwertige anorgan. Sb-Verbb. mit aromat. primären Arsinen in alkal. Lsg. umsetzt. — Z. B. gibt eine alkal. Lsg. von 3-Amino-4-oxybenzolarsein nach Zugabe einer mit NaOH alkal. gemachten wss. Lsg. von K-Antimonyltartrat eine As-Sb-Verb., dunkelbraunes, in verd. HCl oder NaOH l. Pulver. Schüttelt man die Lsg. in HCl mit Salicylaldehyd, so erhält man einen Nd. der N-Oxybenzylidenverb. — Durch Einw. einer aus SbCl₃ unter Zugabe von Glycerin hergestellten alkal. Sb-Lsg. auf eine Lsg. von p-Oxyphenylarsin in NaOH erhält man eine dunkelbraune, in verd. Alkalien unl., in verd. HCl unl. Arsenostibioverb. (D. R. P. 397275 Kl. 12o vom 3/2. 1916, ausg. 20/6. 1924. Zus. zu D. R. P. 396697; vorst. Ref.)

SCHOTTLÄNDER.

Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges. und Hans Schmidt, Radebeul-Dresden, Darstellung von Diarylantimonverbindungen, dad. gek., daß man Triarylstibine in geeigneten Lösungsm. mit Halogenwasserstoffsäuren, mit oder ohne Zufuhr von Wärme, behandelt. — Z. B. wird Triacetylamino-triphenylstibin in wenig CH₃OH suspendiert unter Kühlung in alkoh. HCl gel. Nach 1-std. Stehen krystallisiert Diacetylamino-diphenylstibinchlorür, das durch Alkalien in Diacetylamino-diphenylstibinoxyd, F. 130°, übergeführt werden kann. Aus der salzsauren alkoh. Mutterlauge kann nach Übersättigen mit Alkali u. Extraktion mit Ä. Act-

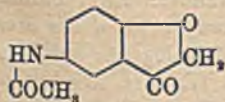
anilid abgeschieden werden. Die Rk. verläuft demnach im Sinne der Gleichung: $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Sb} + \text{HCl} = (\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_3\text{SbCl} + \text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. — Analog erhält man aus dem *p*-Triacetylaminotriphenylstibin in Eg. gel. mit HBr, D. 149, das *p*-Diacetylaminodiphenylstibinbromürbromhydrat, das durch Einw. von Alkali ebenfalls in *Diacetylaminodiphenylstibinoxyd* übergeführt wird. — Beim Erhitzen einer Lsg. von Triphenylstibin in CH_3OH u. gesätt. alkoh. HCl unter Rückfluß im CO_2 -Strom während 1 Stde. u. Eingießen des erkalten Reaktionsprod. in überschüssige verd. NaOH erhält man eine milchige Ausscheidung, die mit Ä. extrahiert wird. Nach Dest. des Ä. aus der Lsg. hinterbleibt ein Öl, das, aus A. umkrystallisiert, reines *Diphenylstibinoxyd*, F. 78–80°, liefert (hierzu vgl. auch SCHMIDT, LIEBIGS Ann. 429. 123; C. 1923. III. 37). (D. R. P. 397079 Kl. 12o vom 23/11. 1921, ausg. 16/6. 1924.)

SCHOTTLÄNDER.

Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges., Radebeul b. Dresden, *Darstellung von Arsen-Antimon-Verbindungen*, 1. dad. gek., daß man Phenylarsinsäurestibinsäuren, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{AsO}_2\text{H}_2) \cdot (\text{SbO}_2\text{H}_2)$, u. deren Substitutionsprodd. mit reduzierenden Mitteln behandelt. — 2. dad. gek., daß man durch gelindere Red. der Arylarsinsäurestibinsäuren etwa erhaltene Zwischenstufen weiter reduziert. — Z. B. gibt die *4-Oxy-3-stibinsäurebenzol-1-arsinsäure*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot (\text{OH})^4 \cdot (\text{SbO}_2\text{H}_2)^3 \cdot (\text{AsO}_2\text{H}_2)^1$, erhältlich durch Diazotieren von *4-Oxy-3-aminobenzol-1-arsinsäure* u. Umsetzung der Diazoverb. mit K-Antimonyltartrat in alkal. Lsg., bei der Red. in konz. salzsaurer Lsg. mit SnCl_2 u. HCl unter Zusatz von Spuren J ein orangegefärbtes, in NaOH unl. Reduktionsprod. (das entsprechende *Oxybenzolstibinarsin?* Der Referent). — Benzol-1-arsinsäure-4-stibinsäure geht bei der Red. mit SO_2 u. etwas J in methylalkohol-salzsaurer Lsg. in *Benzol-1-arsenoxyd-4-stibinoxyd*, farbloses, in NaOH l., in NH_3 unl. Pulver über. Reduziert man bei Abwesenheit von J, so läßt sich ein Zwischenprod. abscheiden. — Beim Behandeln des Benzol-1-arsenoxyd-4-stibinoxyds in Eg. HCl-Lsg. mit H_2PO_3 u. Spuren J tritt weitere Red. zu einem *bläugelbenz.* in CH_3OH l., in NaOH unl. *Prod.* ein, das nach Zusatz von H_2O_2 zu einer Suspension von NaOH in diesem gel. wird. — Benzolstibinsäurearsinsäure gibt bei der Einw. von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ in alkal. Lsg. ein *dunkelbraunes*, in den üblichen Lösungsm. unl. *Reduktionsprod.* Durch Zugabe von H_2O_2 zu der alkal. Suspension tritt Entfärbung u. *Lsg.* der Verb. ein. Die am gleichen Benzolkern reduzierte As- u. Sb-Reste enthaltenden Prodd. finden therapeut. Verwendung. (D. R. P. 397151 Kl. 12o vom 30/8. 1916, ausg. 14/6. 1924.)

SCHOTTLÄNDER.

Bernhard Dirks, Halle a. S., *Darstellung von 4-Acetylaminoacumaranon*, darin bestehend, daß man 1-Oxy-4-acetylamino-2-acetylbenzol in essigsaurer Lsg. mit KMnO_4 in der Kälte behandelt. — Das *4-Acetylaminoacumaranon* von nebenstehender Zus., aus $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ gelbe Krystalle, F. 240–246° unter Zers., ist fast unl. in allen organ. Lösungsm. u. W., l. in Eg. u. konz. $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, unl. in Säuren, l. in



Alkalien, gibt mit FeCl_3 oder mit Millons Reagens keine Phenolrk. Es ist nahezu geschmacklos u. wirkt Temp. senkend u. findet bei Gelenkrheumatismus u. anderen leichteren Infektionskrankheiten therapeut. Verwendung. (D. R. P. 394850 Kl. 12o vom 16/6. 1921, ausg. 13/5. 1924.)

SCHOTTLÄNDER.

Jacob Keßler, Elberfeld, *Darstellung eines flüssigen Derivates des 1-Phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolons*, dad. gek., daß man Phenylurethan $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ mit 1-Phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolon im Verhältnis von 2:1 Mol. zusammenschm. oder Lsgg. entsprechender Mengen der beiden Komponenten in organ. Lösungsm. verdunstet. — Man erhält z. B. beim Verdunstenlassen alkoh. Lsgg. der Komponenten ein farbloses, stark lichtbrechendes, dickfl., fast geruchloses, selbst bei mehrtägigem Stehen in einer Kältemischung nicht fest werdendes in den gebräuchlichen organ.

Lösungsmm. all., in W. unl. Öl, das sich bei der Dest. zers. Das Prod. findet bei rheumat. Erkrankungen u. Neuralgien in Form von percutanen Einreibungen therapeut. Verwendung. (D. R. P. 389880 Kl. 12p vom 7/5. 1922, ausg. 9/2. 1924.)

SCHOTTLÄNDER.

E. Merck, Chemische Fabrik (Erfinder: Otto Wolfes u. Horst Maeder), Darmstadt, Darstellung von *d,ψ*- und *l,ψ*-Cocain, dad. gek., daß man den rac. Ecgoninester (d,l-*ψ*-Ecgoninester) nach den üblichen Methoden in seine opt.-akt. Komponenten zerlegt u. diese mit benzoilylrenden Mitteln behandelt. — (Hierzu vgl. auch WILLSTÄTTER, WOLFES u. MAEDER, LIEBIGS Ann. 434. 111; C. 1924. I. 2144.) (D. R. P. 389359 Kl. 12p vom 18/1. 1923, ausg. 30/1. 1924. E. P. 210 050 vom 29/11. 1923, ausg. 12/3. 1924. D. Prior. 17/1. 1923.)

SCHOTTLÄNDER.

J. D. Riedel Aktiengesellschaft, Berlin-Britz, Darstellung von *Hydrolecithin*, 1. darin bestehend, daß man Lsgg. des Lecithins in wasserfreien, organ. Lösungsmm., mit Ausnahme von Alkoholen, in Ggw. von Metallen der Fe-Gruppe oder deren durch H₂ reduzierbaren Verb. als Katalysatoren mit H₂ oder diesen enthaltenden Gasgemischen bei erhöhter Temp. behandelt. — 2. dad. gek., daß man die Hydrierung des Lecithins mit H₂ in Ggw. von Metallen der Fe-Gruppe oder deren durch H₂ reduzierbaren Verb. als Katalysatoren in alkoh. Lsg. bei Temp. zwischen 80 u. 150° durchführt, wobei man zweckmäßig, sobald die H₂-Aufnahme aussetzt oder nachläßt, die Hydrierung unterbricht u. mit neuem Katalysator wiederholt. — Arbeitet man in völlig von W. u. A. freien Medien, z. B. in Bzl- oder Toluollsg., so läßt sich die Hydrierung des Lecithins in Ggw. von Katalysatoren, wie Fe, Ni oder Co oder deren mit H₂ reduzierbaren Verb., auch bei erhöhter Temp. durchführen, ohne daß eine Zers. des Lecithins eintritt. Z. B. wird Lecithin aus Fischrogen in Hexahydrobenzol gel. mit Ni-Katalysator versetzt u. während 5 Stdn. mit H₂ bei 80—100° behandelt. Das mit Aceton gefällte Rohprod. wird aus A. umkristallisiert u. ist ident. mit dem nach D. R. P. 256 998 (C. 1913. I. 1155) erhältlichen *Hydrolecithin* mit 3,86% P. — Die Hydrierung läßt sich jedoch auch in alkoh. Lsg. techn. durchführen, wenn man bei möglichst niedriger Temp. reduziert, die Hydrierung bei deutlichem Nachlassen der H₂-Aufnahme sofort unterbricht u. nach Zugabe von frischem Katalysator wiederholt. Geeignete Lösungsmm. sind z. B. A., Isopropyl- u. Amylalkohol. Temp. über 150° sind bei der Hydrierung zu vermeiden, da sonst Zers. des Lecithins eintreten. Ein Beispiel für die Hydrierung von Amylalkohol gel. Lecithin in Ggw. von Ni-Katalysator bei 115° ist angegeben. (D. R. P. 389 298 Kl. 12q vom 18/5. 1920, ausg. 29/1. 1924 u. D. R. P. 389 299 [Zus.-Pat.] Kl. 12q vom 27/8. 1922, ausg. 29/1. 1924.)

SCHOTTLÄNDER.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (Erfinder: Karl Daimler), Höchst a. M., Herstellung von schwefelhaltigen Kondensationsprodukten aus aromatischen Oxyverbindungen, darin bestehend, daß man Schwefelhalogenür auf Phenolhydroxylgruppen enthaltende arom. Verb. in Ggw. von W., wss. Alkalien oder wss. Säuren, zweckmäßig bei niedriger Temp. einwirken läßt. — Das Arbeiten in Ggw. von W. bietet den Vorteil, daß die freiwerdende HCl in W. oder in der Lauge gel. bleibt u. keine zum Schäumen führende Gasentwicklung stattfindet. Ferner lassen sich auch höher oder unter Zers. schm., in indifferenten Lösungsmm. unl. Phenolhydroxylgruppen enthaltende Verb., nach Auflösen in W. oder NaOH, der Einw. von S₂Cl₂ unterwerfen. Beispiele sind angegeben für die Herst. S-haltiger Kondensationsprod. aus S₂Cl₂ u. Phenol, techn. Kresol, Rohkresolsulfosäure u. dem aus techn. Kresol u. Paraldehyd in Ggw. von wenig HCl erhältlichen Harz. Die entstandenen sauren Verb. haben sämtlich Harzcharakter, sind in organ. Lösungsmm. meist nur teilweise l., die SO₃H-Gruppen im Mol. enthaltenden ganz unl. in diesen, dagegen die geschwefelten Sulfosäuren in W., alle Prodd. in NaOH ll. Der F. der Harze schwankt nach dem S-Gehalt ganz beträchtlich, die Sulfosäuren schmelzen

überhaupt nicht. Die Prodd. dienen zum Gerben, als *Tanninersatz*, als *Schaummittel*, sowie zur *Bekämpfung von Pilzkrankheiten* (in Form der Ca- u. anderer Salze). (D. R. P. 389360 Kl. 12q vom 4/10. 1921, ausg. 30/1. 1924.) SCHOTTL.

X. Farben; Färberei, Druckerei.

W. A. Davis, *Einige Blätter aus der Geschichte des Indigos*. Kurze Besprechung der Entw. der techn. Darst. des *künstlichen Indigo* in Deutschland, sowie der Gewinnung des *natürlichen Indigo* u. der Art seines V. in der Pflanze. (Chemistry and Ind. 43. 266—68. 303—07.) RÜHLE.

Gerh. Bogner, *Das Fördern und Trocknen der rohen Erdfarben*. Die Benutzung der Elektrizität beim Fördern, das Trocknen auf dem Trockenfeld, auf Gerüsten u. Trockenböden ist beschrieben. (Farbe u. Lack 1924. 194.) SÜVERN.

W. Kind, *Die Ausführung von Bleichversuchen*. II. (Vgl. Mellands Textilber. 5. 117; C. 1924. I. 1713). Vf. beanstandet die Bleichvers. RISTENPARTS mit Na₂O₂, da die Versuchsbedingungen nicht den techn. Arbeitsweisen entsprechen u. insbesondere ganz ungewöhnliche Mengenverhältnisse Chemikalien: Bleichgut angewendet wurden. Die Bleichmittelmenge soll nicht wesentlich größer sein, als zur Zerstörung der oxydablen farbigen Fremdfaserstoffe nötig ist. — Vf. führt *Bleichvers. mit KMnO₄* mit verschiedenen *Baumwoollarten*, *Flachs*, *Leinen* u. *Hauswäsche* unter Verwendung von Flottenlängen 1:6 bis 1:20 aus. Er beobachtet Temperatursteigerungen, die bei dem an oxydablen Fremdstoffen reichen Flachsabfall besonders stark sind. Vf. untersucht den Verbrauch an KMnO₄ in Flotten neutraler, alkal. wie saurer Rk., wobei sich zeigt, daß alkal. wie saure Flotten einen höheren KMnO₄-Verbrauch aufweisen als neutrale. Die Festigkeit der Faser nimmt bei steigender Flottenlänge wie bei steigender KMnO₄-Konz. ab, besonders wenn durch Temperaturerhöhung, oder durch Änderung der neutralen Rk. die Bleichgeschwindigkeit erhöht wird. Außerdem wirken die MnO₂-Abscheidungen katalyt. u. fördern den Faserangriff. (Seifensieder-Ztg. 51. 309—11.) K. LINDNER.

Hugo Kauffmann, *Bleichlaugen und Bleichverlauf*. 1. Mitteilung. In den Bleichlaugen ist in saurer u. alkal. Fl. die freie HOCl die wirksame Substanz. Die Natronbleichlaugen befolgen in verschiedenen Konz.-Bereichen u. bei verschiedenen Temp. die Beziehung $1/x - 1/x_0 = k \cdot t$ [x = Gehalt an Hypochlorit; x_0 = anfänglicher Gehalt; r = Rückgangsrate]. Eine Bleichlauge hat in gealtertem Zustand, wenn keine CO₂ hinzutritt, dieselbe Rückgangskonstante wie in frischem. Steigerung der Temp. beschleunigt die Selbstzers. Die Verss. ergeben die große Beständigkeit der Griebheimer Natronbleichlaugen. Da $r = k \cdot x \cdot t$, kennzeichnet nicht die Rückgangsrate, sondern die Rückgangskonstante eine Bleichlauge. Diese ist umgekehrt proportional der [OH']. Durch Neutralsalze wird der Rückgang der Laugen befördert; es ist anzunehmen, daß das Natriumhypochlorit selbst Neutralsalzwirkg. ausübt. Die Selbstzers. erscheint als H-Ionen-Katalyse; die Rückgangskonstante ist der H-Ionen-Aktivität direkt proportional. NaCl hat als Neutralsalz eine vergrößerte Einw. auf die H-Ionen-Aktivität der alkal. Fl. (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 364—68. Reutlingen-Stuttgart.) JUNG.

Hans Wolff, *Zur Beurteilung von Farbfilmern*. Unterss. von Anstrichen mit *Lithopone* ergaben nur eine minimale B. von ZnSO₄. Zusatz von ZnSO₄ zur Farbe ging in W. nur zum geringen Teil in Lsg. Die Zerstörung von Lithoponeanstrichen kann nicht auf die B. von ZnSO₄ zurückgeführt werden. (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 333. Berlin.) JUNG.

I. Guterson, *Worauf beruht der Schutz der Anstrichfarben?* Die Pb-Farben werden besprochen. Der Wert einer Farbe kann allein an den gebildeten wasserunl. Seifen gemessen werden. Der größte Teil der Pb-Farben wird beim Trocknen nicht verändert u. dient nur als Füllmittel. Er kann aber als Abdeckmittel nicht

durch andere Stoffe ersetzt werden. Falsch ist es, Farbschicht auf Farbschicht zu lagern. Die erste Farbhaut enthält große Mengen unveränderter Farbe. Durch einfachen Leinölanstrich, gegebenenfalls unter Zusatz geringer Menge Farbe und Lösungsm. kann man die Farbe lockern u. von der ungebundenen einen weiteren Teil verseifen. Je feiner die Dispersität der Seifen ist, um so fester ist die Farbhaut. Wird aus der Farbe das gebundene Metall abgeschieden, so kann das nur in molarer Verteilung geschehen, in einer durch Zerlegen des Pb_2O gewonnenen metall. Farbe ist die Menge des molaren Pb mindestens 6-mal so groß als beim Freiwerden des Metalls in einem Suboxydanstrich. Diese feine Dispersion fällt nicht allein die Poren der Farbhaut, sondern auch des Fe aus u. stellt nicht nur ein Gleichgewicht mit dem Fe her, sondern regelt auch Ausdehnung u. Zusammenziehung der Farbhaut. (Chem.-Ztg. 48. 317—19. Berlin.) SÜVERN.

K. Würth, *Die Prüfung der Zähflüssigkeit der Anstrichfarben*. Das Abfließen lassen an einer schräg gestellten Spiegelglasplatte, die Ermittlung der Zeit, in welcher ein Sinkkörper durch die Farbe fällt oder aus ihr herausgezogen werden kann, u. die Ermittlung des Gewichtes, welches nötig ist, um ein Metallstück, das die Oberfläche der Farbe eben berührt, abzureißen, wird beschrieben. (Farben-Ztg. 29. 1262—63.) SÜVERN.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (Erfinder: Karl Daimler), Höchst a. M., *Herstellung nicht färbender, schwefelhaltiger Kondensationsprodukte der aromatischen Reihe*, dad. gek., daß man die durch Einw. von Halogeniden des S auf Phenole oder in der Schwefelschmelze von Phenolen erhältlichen hochmolekularen, S-haltigen Prodd. mit soviel eines Oxydations- oder eines Reduktionsmittels behandelt, daß sie die färbenden, nicht aber die substantiven u. beizenartigen Eigenschaften verlieren. — Die oxydative Reinigung erfolgt z. B. durch Einw. von H_2O_2 auf die alkal. Lsg. der S-haltigen Phenole, die Red. durch Behandeln der alkal. Lsgg. mit $Na_2S_2O_4$ oder Sulfoxylaten. Beispiele sind angegeben für die Oxydation des Harzes aus Phenol u. S_2Cl_2 mit H_2O_2 , — sowie für die Red. des Harzes aus techn. Kresol u. S_2Cl_2 mit formaldehydsulfoxylsaurem Na. Man kann auch das S_2Cl_2 -Harz oder das Schwefelungsprod., z. B. das aus *p*-Chlorphenol, S, Na_2S u. W. bei längerem Erhitzen erhältliche, durch HCl abgeschiedene *Reaktionsprod.*, mit der berechneten Menge NaOH u. der zur Erzielung nicht mehr gelb gefärbter Lsgg. eben ausreichenden Menge Sulfoxylat zu einem festen, in W. l., nicht anfärbenden Na-Salz verschmelzen. Während Textilfasern, wie Wolle, Seide, Baumwolle bzw. Papier oder Baryt von den nicht gereinigten Prodd. beim Einlegen, Klotzen oder Kochen trübgelb angefärbt werden u. es auch beim nachfolgenden Waschen bleiben, werden dieselben Stoffe von den Lsgg. der mit Oxydations- oder Reduktionsmm. behandelten Kondensationsprodd. nicht angefärbt. Lediglich der farblose Hauptbestandteil sitzt auf dem Substrat waschecht fest u. bildet mit bas. Farbstoffen ebenso klare Lacke wie Tanninbrechweinstein von unverändertem Farbton u. höherer Lichtechtheit. (D. R. P. 388186 Kl. 12q vom 3/5. 1921, ausg. 10/1. 1924.) SCHOTTL.

XII. Kautschuk; Guttapercha; Balata.

Sam. S. Pickles, *Die Konsistenz von Gummi und Gummimischungen*. Vf. will unter Konsistenz nicht nur den physikal. Zustand verstanden wissen, sondern vor allem verbindet er damit den Begriff der Struktur. Bei Rohgummi ist von Interesse die Härte, die von der Vorbehandlung desselben abhängig zu sein scheint. Bei Erwärmen u. Abkühlen ändert sich die D., zwischen 30 u. 35° scheint eine besonders krit. Temp. in der Hinsicht zu sein. Bei vulkanisierten Mischungen haben die verschiedenen Füllmittel einen großen Einfluß auf die Konsistenz der Mischungen. Gleiche Wrkg. zeigen die organ. Beschleuniger. Vf. spricht dann weiter über die

Härtmessungen in Vulkanisaten, über die Einw. der Weichmachungsmittel, sehr ausführlich über Kalanderkorn, weiter über die Arbeit von VOGT u. EVANS, betr. das Poissonsche Gesetz (Ind. and Engin. Chem. 15. 1015; C. 1924. I. 2825) u. über Messungen der Zerreibbarkeit (vgl. EVANS, India Rubber Journ. 64. 815; C. 1923. II. 260). Als letztes wird als neuerlich studierte Erscheinung das sogen. „Knoten“ von Mischungen angeführt, das einen ähnlichen Einfluß auf die Reißlinie im Gummi hat wie z. B. ein Knorren im Holz. (India Rubber Journ. 67. 69—72. 101—9.) PIECK.

F. Boiry, *Über die Konstitution von vulkanisiertem Kautschuk*. II. (I. vgl. Caoutchouc et Guttapercha 20. 12010; C. 1924. I. 2830.) Aus den Quellungsverh. ergibt sich, daß der vulkanisierte Kautschuk nicht ein physikal. Gemisch sein kann von Rohgummi u. einer definierten Gummi-S-Verb. Er kann also nur aus einer Anzahl von chem. Verbh. von Gummi u. S bestehen. Oberhalb eines bestimmten Polymerisationsgrades sind dieselben in organ. Lösungsm. unl., unterhalb löslich. Die verschiedenen chem. Gummi-S-Verbh. im Vulkanisat haben prozentual nahezu die gleiche Zus. u. unterscheiden sich nur durch den Polymerisationsgrad. Je höher der Vulkanisationsgrad u. je geringer die Temp.-Einw. während der Vulkanisation, desto geringer ist der l. Teil. — Vf. kommt also zu dem Schluß, die physikochem. Theorie der Vulkanisation zu verwerfen, u. ersieht in seinen Verss. eine Bestätigung der Theorien von WEBER, SPENCE, DUBOSC etc. (Caoutchouc et Guttapercha 21. 12038—39.) PIECK.

B. Marzetti, *Die beschleunigte Alterung von vulkanisiertem Gummi*. (Caoutchouc et Guttapercha 21. 12154. 12189—90. — C. 1923. II. 1257.) PIECK.

W. M. Ames, *Die Verwendung von Diphenylguanidin als Vulkanisationsbeschleuniger*. Unters. über den Einfluß von Diphenylguanidin in Gummimischungen führte zu folgenden Ergebnissen: 1. Die Beschleunigerwrkg. ist von derselben Größenordnung wie die von *p*-Nitrosodimethylanilin. — 2. Diphenylguanidin erhöht die Festigkeit u. Zähigkeit von Mischungen; die Zugdehnungskurve verläuft dabei ziemlich flach. — 3. Seine optimale Menge beträgt $\frac{1}{3}$ — $\frac{3}{4}$ %, die optimale S-Menge 5—7%. — 4. Es zeitigt ähnliche Wrkgg. in Mischungen mit ZnO u. leichtem Magnesiumcarbonat. In Mischungen mit viel Magnesiumcarbonat ist die Wrkg. noch besser. — 5. In Mischungen mit Faktis wirkt es verzögernd. — 6. Mischungen mit Diphenylguanidin altern ausgezeichnet, besonders bei geringem S-Gehalt, u. neigen 7. nicht zum Anvulkanisieren. Die Verb. wirkt auch als Weichmachungsmittel. (Journ. Soc. Chem. Ind. 43. T. 117—24. Edinburgh, Castle Mills.) PIECK.

André Duboso, *Das Silicium und die Silicate (Kieselgur, Atmoid, Erdmehl, Tripoli usw.)*. Die Silicate verdanken ihre Aktivität in Gummimischungen hauptsächlich ihrer enormen Porosität, infolge welcher sie ein besonders großes Grammvolumen besitzen. Sie können mit Erfolg die Magnesia ersetzen. Infolge der großen, noch bei Vulkanisationstemp. eingeschlossenen Luftmenge wirken sie als Vulkanisationsbeschleuniger. Durch Einw. der Luft auf den S bildet sich schweflige Säure, die ihrerseits aus dem entwickelten H₂S kolloidalen S₄ freimacht. (Caoutchouc et Guttapercha 21. 12193—94.) PIECK.

Albert Hutin, *Einige Bemerkungen über Hartgummi*. Vf. zeigt an einigen Mischungsrezepten für Hartgummi den Zusammenhang zwischen der Zus. der Mischung u. den Eigenschaften des geheizten Hartgummis in bezug auf seine weitere Verarbeitung wie Polieren, Drehen, Sägen, Bohren usw. (Caoutchouc et Guttapercha 21. 12190—92) PIECK.

R. Ditmar, *Mischungsrezepte*. Angabe einer großen Anzahl von Gummimischungen für techn. Zwecke. (Caoutchouc et Guttapercha 21. 12084. 12120. 12158. 12197—99.) PIECK.

P. Zilchert, *Zur Bestimmung des freien Schwefels*. Vf. hat verschiedene Methoden zur Best. des freien S in vulkanisierten Gummimischungen verglichen.

Er kommt dabei zu dem Resultat, daß die Methode von TUTTLE, nämlich Oxydation des mit W. verd. Acetonextraktes durch etwa 5 ccm Br, nach $\frac{1}{2}$ -std. Stehenlassen das Br wegkochen u. die Lsg. direkt mit BaCl₂ ausfällen, bei weitem am schnellsten auszuführen sei. Nach 4 Stdn. Extraktion mit Aceton ist prakt. der freie S nahezu quantitativ entfernt. (Gummi-Ztg. 38. 531—32 Nokia [Finnland]) PISCK.

XV. Gärungsgewerbe.

A. Fernbach, *Sekundäre Gärung*. Vf. versteht darunter *Gärungen*, bei denen andere Stoffe verbraucht werden als bei der Hauptgärung. Als Beispiele führt er an u. bespricht sie eingehender: die Vergärung von Würsten aus stärkehaltigen Rohstoffen, in denen neben Maltose noch Dextrine vorhanden sind, den Gärungsvorgang beim Brauen von engl. Ale (sogenanntem Stockale), bei dem die sekundäre Gärung durch eine Torulaart (Brettanomyces) geschieht, u. a. (Annales de la Brasserie et Distillerie 29. 16; Brewers Journ. 60. 282.) RÜHLE.

P. Petit und J. Raux, *Einwirkung verschiedener stickstoffhaltiger Verbindungen auf die Gärung*. Vf. erörtern die Vorteile, die die Zugabe N-haltiger Stoffe zu gärenden Fl. haben kann, u. die dabei zu beobachtenden Umstände bei der Verwendung von Asparagin, sekundärem NH₄-Phosphat u. Rübenwurzel-Auszug (rootlet infusions). (Le Petit Journal du Brasseur 32. 359; Brewers Journ. 60. 283—84.) RÜHLE.

P. Petit, *Glasigwerden und Aufschließen des Malzes*. Das Ergebnis der Betrachtung ist, daß das Glasigwerden des Malzes das Ergebnis eines unvollständigen Aufschließens (modification), einer unvollständigen Lsg. der Zellaubstanz des Malzes durch die Cytase ist, die beeinflußt wird durch die Verschiedenartigkeit der Arten des Malzes u. den Vorgang der Keimung. Das Erhitzen (Kilning) des Malzes u. der Gehalt des Malzes an Stärke haben auf das Glasigwerden keinen Einfluß. (Brasserie et Malterie 14. 33; Brewers Journ. 60. 275—76.) RÜHLE.

J. Raux, *Die Erzeugung von Mals mit hoher diastatischer Kraft*. Zusammenfassende Darst. der Verf. zur Gewinnung von Malzen mit hoher Gärkraft für Branntweinbrennereien mit besonderer Berücksichtigung amerikan. Verhältnisse. (Le Petit Journal du Brasseur 32. 322; Brewers Journ. 60. 281.) RÜHLE.

Robert J. Cross und Robert E. Swain, *Die Verteilung der Aminosäuren in den Proteinen des Weizenmehls; mit einer Mitteilung über eine praktische Methode zur Herstellung von aldehydfreiem Alkohol*. Gliadin u. Glutenin wurden nach der Methode OSBORNE in zahlreichen Weizenmehlen verschiedenster Herkunft u. Ausmahlung bestimmt u. in den isolierten Körpern die Aminosäuren u. Histidin nach VAN SLYKE, Tryptophan u. Tyrosin nach FOLIN u. LOONEY bestimmt. Die erhaltenen Werte sind in mehreren Tabellen mitgeteilt. — Zur Herst. aldehydfreien A. kocht man 95%ig. A. 2 Stdn. lang mit festem NaOH, um die Aldehyde zu polymerisieren, gibt dann auf je 2 Liter 1 g Ag₂SO₄ hinzu u. kocht noch mehrere Stdn. Beim Abdest. zeigten die ersten 500 ccm noch Rk. auf Aldehyde, die weiteren 500 cm nur noch in minimalen Spuren, der Rest war vollständig aldehydfrei. Die ersten Fraktionen können dann noch nach der m-Phenylendiaminmethode aldehydfrei gemacht werden. (Ind. and Engin. Chem. 16. 49—52. Stanford [Cal.]) GRIMME.

G. Foth, *Zur Verarbeitung von Hülsenfrüchten auf Spiritus*. Zusammenfassende Darst. u. Ergänzung der bisherigen Erfahrungen hierüber. Lupinen kommen nur als Zumasestoff zu Mais in Frage; ihre gute Wrkg. dabei ist mehr eine indirekte infolge ihres Gehaltes an N-haltigen Hefenährstoffen u. vielleicht auch ihres Gehaltes an Phosphaten. Entbitterte Lupinen sind weniger vorteilhaft als nicht entbitterte; der Alkoholtrug ging durch die Entbitterung auf 55% zurück. Die Schlempe von Hülsenfrüchten ist fettärmer als Maisschlempe, enthält dafür aber 3mal soviel Eiweiß. Lupinenschlempe ist ebenso fettreich oder fettreicher

als Malsschlompe u. enthält daher 4mal so viel Eiweiß. (Ztschr. f. Spiritusindustrie 47. 126.) RÜHLE.

A. Beythion, *Trinkbranntwein aus vergälltem Spiritus*. Besprechung der hierfür in Betracht kommenden gesetzlichen Vorschriften (Brennerolztg. 41. 74—5. Dresden.) RÜHLE.

Sorel, *Bemerkung über die Verarbeitung der Äpfel und Birnen*. Vf. gibt noch einige Erläuterungen zu seinen früheren Ausführungen hierüber (Bull. Assoc. Chimistes de Sucre et Dist. 40. 252; C. 1923. IV. 118) aus Anlaß deren Besprechung durch MARILLER. (Bull. Assoc. Chimistes de Sucre et Dist. 41. 103—7. 1923.) RÜ.

Hugh Abbot, *Mit Kohlensäure versetztes Bier*. (Vgl. Brewers Journ. 59. 656; C. 1924. I. 2835.) Es wird das Filtrieren solcher Biere erörtert. (Brewers Journ. 59. 392—93. 442—43. 1923.) RÜHLE.

Georg Fries, *Das Nathan-Bierherstellungsverfahren*. Der Grundgedanke des Verf. ist die sterile Bierbereitung u. die Abkürzung der Gärung u. Reifung auf möglichst kurze Zeit. Vf. erörtert zusammenfassend die Entw. des Verf. u. an Hand von Abbildungen dessen gegenwärtigen Stand. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 47. 9—16.) RÜHLE.

F. Schönfeld, *Die technische Entwicklung der Bierfilter*. Zusammenfassende Darst. (Deutsche Brau-Ind. Nr. 19; Allg. Ztschr. f. Bierbrauerei u. Malzfabr. 52. 77—79. Berlin.) RÜHLE.

A. Kickton und O. Korn, *Herstellung, Zusammensetzung und Beurteilung des Sherrys und seiner Ersatzweine*. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 47. 281—328. Hamburg, Staatl. Hygien. Inst.) BEHRLE.

XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

M. Ishio und Y. Endo, *Über Formaldehyd als Konservierungsmittel der Sojabröhe*. Bei der Unters. des als Konservierungsmittel des Sojabröhe gebrauchten HCHO zeigte es sich, daß derselbe nach u. nach verschwindet. Wahrscheinlich verbindet sich der HCHO mit den in der Sojabröhe enthaltenen Aminosäuren (vgl. SOERENSEN, Biochemical Journ. [1907] 7. 407), so daß freie HCHO nicht existieren kann. (Journ. Pharm. Soc. Japan. 498. 46. 1923.) PFLÜCKE.

J. W. Sale und C. H. Badger, *Verunreinigung von Getränken und anderen Nahrungsmitteln durch Zink*. Vf. berichten über Fälle von Zn-Vergiftungen infolge Genusses von in verzinkten Blechdosen aufbewahrten Konserven u. zeigen an prakt. Verss., daß Zn je nach dem Säuregehalt der betreffenden Konserve in kurzer Zeit mehr oder minder gel. wird. (Ind. and Engin. Chem. 16. 164. Washington [D. C.]) GEIMME.

Herbert Ernest Woodman, *Weizenabfälle: Ihre Einteilung, Zusammensetzung und Verdaulichkeit*. 4 verschiedene Feinheitsgrade der bei der Reinigung von Weizenmehl erhaltenen Abfälle enthielten von „grob“ über „gewöhnlich“ u. „mittel“ zu „fein“ fortschreitend, Rohprotein 12,69—12,52—13,36—14,53%, Ä-Extrakt 3,26—3,15—4,88—4,26%, Kohlenhydrate 44,91—45,45—56,10—58,88%. Die Verdauungskoeffizienten dieser Bestandteile sowie der Gesamttrockensubstanz, der organ. Substanz u. des Reinproteins wurden an Schafen ermittelt. (Journ. of agricult. science 13. 483—507. 1923; Ber. ges. Physiol. 24. 338—39. 1924. Ref. KRZYWANEK.) SPIEGEL.

G. Bruhns, *Herstellung von Kunsthonig mittels Invertase*. Die von SCHMIDT (Dtsch. Zuckerind. 48. Nov.-Dez.) gemachten Angaben über die mehrmalige Anwendung ein u. derselben Menge Invertin zur Inversion von Rohrzuckerlsgg. werden vom Vf. bestätigt, dem hierüber bereits im April 1923 das deutsche Reichspatent Nr. 376404 erteilt worden ist. (Zentralblatt f. Zuckerind. 32. 604—5. Charlottenburg.) RÜHLE.

Oskar Beyer, *Die Bestimmung von Para-Saccharin*. Nach dem vom Reichsgesundheitsamte ausgearbeiteten Nachweis von Parasäure in Saccharin sind Beimengungen von 0,1—1% nicht erkennbar. Geht man jedoch von 10 g Substanz aus, so wird bei Gehalten über 1% Parasäure die Hauptmenge gefunden. Bei Gehalten von 0,5% Parasäure erfolgt auch nach zweitägigem Stehen keine wägbare Ausscheidung. (Technik u. Ind. 1923. 235. 1923. Zürich, Sep.) MANZ.

Richard Dietzel und **Kurt Täufel**, *Lebensmittelchemisches und Technologisches vom Tee*. Bericht über Vorträge: TH. PAUL, chem. Zus. des Tees; F. FISCHLER, Pharmakologie; R. PAULI, die psychische Wrkg. des Tees; Tee bewirkt Beschleunigung von Bewußtseinsvorgängen, erhöht die Leistungen, besonders bei geistiger Arbeit u. erzeugt Euphorie. Die Prüfung der Arbeitsleistung kann zum Nachweis von Teegenuß dienen; mit ihrer Hilfe können geringe, bislang nicht nachweisbare Teemengen festgestellt werden. (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 362—64. München.) JUNG.

E. Hekma und **E. Brouwer**, *Über die Bekämpfung der Insekten, welche die getrockneten Labmägen anfressen*. Zur Bekämpfung dieser Käfer verschiedener Art (*Necrobia ruficollis*, *Dermestes lardarius*), deren Larven die Magensubstanz fressen, erwies sich Chlf.-Dampf als geeignetes, das Labenzym nicht schädigendes Mittel. Der Geruch nach Chlf. verschwindet bald; Käse mit Lab aus solchen Mägen wurde ebenso gut wie solcher mit gewöhnlichem Lab hergestellt. (Vereeniging tot Exploitatie eener Proefzuivelboerderij te Hoorn, Jahresbericht 1922. 67—79. Sep.) GROSZFELD.

E. Hekma und **E. Brouwer**, *Über die Lokalisierung des Labenzyms in getrockneten Labmägen*. In einer Anzahl Mägen, die zerschnitten, ausgezogen u. in den meisten Fällen mit Hilfe einer etwas abgeänderten Elektrode von BARENDRECHT (*Biochemical Journ.* 9. 66; C. 1916. I. 1218) auf den Säuregrad von $p_H = 5,2-4,9$ gebracht u. darauf einer Temp. von 35° ausgesetzt wurden, wobei der Aktivierungsvorgang stattfand, war die gesamte Enzymmenge eine wechselnde. Die Labmenge aus den Falten betrug im Mittel 19% der gesamten. Doch kann weder die Zahl noch das Gewicht der Falten als Maßstab für die zu erhaltende Labmenge gelten. Hierfür sind vor allem die Zeit, wann die Kälber nach der letzten Fütterung geschlachtet werden, sowie die Art der Trocknung der Mägen bei nicht zu hoher Temp. von Bedeutung. Der Pylorusteil lieferte im Mittel 5,1% Labausbeute; die Filtration des Pylorusextraktes verlief nicht schwieriger als die der anderen Extrakte. (Vereeniging tot Exploitatie eener Proefzuivelboerderij te Hoorn, Jahresbericht 1922. 57—65. Sep.) GROSZFELD.

B. J. Holwerda, *Rationelle Bereitung und Aufbewahrung von Labextrakten*. Es zeigte sich, daß die Umwandlung des Profermentes ohne Schädigung desselben mit geeigneter Geschwindigkeit bei 25° nur bei $p_H = 4,7-5,0$, bei 37° bei $p_H = 5,1-5,3$ vor sich geht (vgl. *Biochem. Ztschr.* 134. 381; C. 1923. III. 165). Die Art der Säure ist ohne Einfluß. Durch Anwendung der colorimetr. Best. mit Methylrot kann man innerhalb einiger Tage ganz aktivierte u. beständige Lablösungen erhalten. 6 verschiedene *Handelslabextrakte* enthielten infolge unrationeller Bereitungswese mehr oder weniger bedeutende Mengen Proferment. Die Extraktionsdauer braucht für Lab 24 Stdn. nicht zu überschreiten. Angabe eines Verf. zur Wertbest. von Handelsmagen. (Vereeniging tot Exploitatie eener Proefzuivelboerderij te Hoorn, Jahresbericht 1922. 39—56. Sep.) GROSZFELD.

E. Hekma und **E. Brouwer**, *Über Schaumhäutchen in der Milch und den zu ihrer Bildung Anlaß gebenden Stoff*. Eigentümliche, kreisrunde, doppeltkonturierte Körperchen, die viel Ähnlichkeit mit roten Blutkörperchen haben, an Zahl bis zu 2000000 pro ccm, finden sich besonders in *Zentrifugmilch*; es sind entweder kugelförmige Hüllen von 10—25 μ /dm, deren homogene Wand vielfach opt.

leere Fl. einschließt, oder, besonders bei den größeren Körperchen, mit eingedrückter oder gefalteter Wand. In Vollmilch sind die Körperchen stets, aber in kleineren Mengen vorhanden, von Gestalt aber etwas größer (20—50 μ) u. zarter gebaut. Die Gebilde entstehen beim Schäumen der Milch, indem kolloide Stoffe an der Oberfläche der Schaumbläschen in Gel übergehen, worauf der Gasinhalt dann allmählich gel. wird. Die Schaumhäutchen entstehen in Magermilch beim Schleudern in den Zentrifugenaufsatz, der zur Abführung der Magermilch dient, in Vollmilch aus dem Schaume beim Melken. Wegen dieser Änderung schon beim Melken ist der Trommsdorffsche Sedimentiervers. mit einer Fehlerquelle behaftet u. entspricht Zentrifugenmilch tatsächlich nicht ganz dem Begriff Milchplasma. Die Schaumhäutchen bilden vielleicht den Stoff, dem RAHN (Forschungen Bd. I. 309 u. Bd. II. 76) eine hervorragende Bedeutung beim Butterungsvorgang zuschreibt. Künstlich läßt sich dieser Stoff durch wiederholtes Zentrifugieren von Magermilch als Zentrifugenschlamm gewinnen, der dann hauptsächlich aus Schaumhäutchen besteht. (Vereeniging tot Exploitatie eener Proefzuivelboerderij te Hoorn, Jahresbericht 1922. 25—38. Sep.) GROSZFELD.

E. Hekma, *Zur Frage des Vorhandenseins von Fibrin in der normalen Milch*. Die unter Lab- u. Säureeinfluß in der Milch erscheinenden fibrinähnlichen Fädchen, die sich auch an dem mikrostrukturellen Aufbau der Gerinnsel beteiligen (vgl. Jahresbericht 1921. 11; C. 1923. IV. 468), erwiesen sich nicht als Fibrin. Letzteres kommt, wie eine vergleichende Unters. unter Verwendung von Blutsrum u. gesättigter NaCl-Lsg., der Dunkelfeldunters. u. des Fibrinfärbungsverf. nach WEIGERT bewies, in der n. Milch weder gel. noch in Fädchenform vor. Es kann sich daher am Aufrahmungsvorgang auch nicht beteiligen, obwohl Blutsrum letzteren Vorgang sehr begünstigt u. diese Fähigkeit durch Erhitzen auf ca. 65° verliert. Eine Milch, die Fibrin enthält (etwa infolge von Euterkrankheit des Tieres), ist als nicht n., wenn auch nicht als untauglich anzusehen. (Vereeniging tot Exploitatie eener Proefzuivelboerderij te Hoorn, Jahresbericht 1922. 1—24. Sep.) GROSZFELD.

W. van Dam, E. Hekma und H. A. Sirks, *Über das Wesen der Fettkügelchen-Agglutination*. Der von HEKMA beobachtete Einfluß von Blutsrum auf den Aufrahmungsvorgang (vgl. vorst. Ref.), der besonders bei schlecht aufrahmender Milch ein sehr günstiger ist, wurde bei entsprechenden ähnlichen Vers. unter Verwendung von Magermilch statt Blutsrum nicht in eindeutiger Weise beobachtet. Die vorläufigen Ergebnisse deuten auf die Möglichkeit hin, daß bei der natürlichen Zusammenballung der Milchfettkügelchen ein Agglutinin beteiligt ist, das ebenfalls im Blutsrum vorhanden ist u. vielleicht von Leukoeyten stammt. (Vereeniging tot Exploitatie eener Proefzuivelboerderij te Hoorn, Jahresbericht 1922. 81—93. Sep.) GROSZFELD.

J. Großfeld, *Über die Genauigkeitsgrenzen bei der Ermittlung des Wasserzusatzes zu Fleischwaren*. Versetzt man die von PANNWITZ u. HARDER (vgl. Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 44. 344; C. 1924. I. 111) untersuchten Fleischproben mit 10% W. u. bestimmt dann darin den Wassergehalt nach FEDER, so ergeben sich Mindestwasserzusätze von -13,4 bis +10,1% statt der berechneten +10%, Zahl der Proben, in denen trotz des Zusatzes von W. kein W. nachgewiesen ist, 58, größte Abweichung 23,4%, mittlere Abweichung 10,7% W. Die Federsche Grenzzahl 4 ist somit als vorsichtig gewählt anzusehen. Aus den gleichen Analysenunterlagen wird für die Beziehungen der Verhältniszahlen W. : Organ. Nichtfett bzw. W. : (N \times 6,25) zueinander hergeleitet: Mittelwert 3,45 bzw. 3,40, Gesamtschwankung 1,21 bzw. 1,19, mittlere Abweichung in % des Mittelwertes 4,68 bzw. 4,54. Das Verhältnis W. : (N \times 6,25) u. somit auch W. : N zeigt eine größere Konstanz als W. : Organ. Nichtfett, wenn auch beide Konstanzwerte

sich nahe kommen. Ferner wird aus den genannten Unterlagen abgeleitet, daß die Übereinstimmung der nach FEDERS Verf. einerseits u. auf Grund des N-Gehaltes nach Vf. andererseits berechneten Wasserzusätze 3—4 mal so genau ist als die relative Genauigkeit des Wässerungsnachweises überhaupt. — Zweckmäßiger Untersuchungsgang: Zunächst N-Best. Bei N-Gehalt $> 3,14\%$ ist Zusatz von W. nicht mehr nachweisbar, prakt. bei etwa $> 2,50\%$ (bei Wurst) u. $> 2,75\%$ (bei Hackfleisch) ziemlich aussichtslos. Liegt $N < 2,50$ bzw. $2,75\%$, so wird W. bestimmt. Verhältniszahl W. : N < 25 zeigt Wasserzusatz als nicht nachgewiesen an. Bei W. : N > 25 ist Zusatz von W. erfolgt, Bestätigung nach FEDER, wobei Werte für

I. Mindestwasserzusatz = W. — $4 \times$ Org. Nichtfett (FEDER),

II. Mindestwasserzusatz = W. — $25 \times$ N (GROSZFELD),

innerhalb 5% übereinstimmen müssen, andernfalls ist noch auf anderweitige Beimischungen, besonders Stärke u. Zucker zu prüfen. Vorteile des Verf., Ersparung von Arbeit, Zeit u. Material bei einwandfreien Proben, bei zu beanstandenden Proben wechselseitige Kontrolle durch verschiedene Verf. u. daher größere analyt. Sicherheit. (Ztschr. f. Unters. Nahrge- u. Genußmittel 45. 253—61. Recklinghausen.) GROSZFELD.

Jan Lukas, *Beitrag zur Bestimmung der Äthylesterzahl*. Vf., der bereits früher auf die Bedeutung der Äthylesterzahl für die Analyse von mit *Cocosfett* gefälschter Butter hingewiesen hat, hatte Gelegenheit, eine etwas ölig schmeckende Butter zu untersuchen, deren Wassergehalt etwas zu niedrig erschien ($11,63\%$). Der Geschmack u. das unregelmäßige Erstarren der geschmolzenen Butter erweckte Verdacht auf Verfälschung mit Ölen, u. es wurde tatsächlich Sesamöl nachgewiesen. Die Reichert-Meisselsche (13,4) u. Polenske-Zahl (10,6) bewiesen, daß eine Verfälschung mit Oleomargarin nicht vorliegt, machten aber die Anwesenheit von *Cocosfett* wahrscheinlich, was durch die Esterzahl (29,9) bewiesen wurde: da die Äthylesterzahl der Butter sich zwischen 8 u. 13 bewegt, wurde daraus ein Gehalt von 65% *Cocosfett* berechnet. (Chemické Listy 17. 11—12. 1923.) STOJANOVÁ.

Vratislav Velich, *Beitrag zur Bewertung der Äthylesterzahl*. Im Anschluß an die Arbeit von LUKAS (vorst. Ref.) berichtet Vf. über einen Fall, in dem die Best. der Äthylesterzahl nach HANUŠ-PETŘÍK zum Nachweis u. Best. von *Cocosfett*zusatz in Butter mit Erfolg benutzt wurde. (Chemické Listy 17. 200—201. 1923. Prag, Karl-Univ.) STOJANOVÁ.

Erwin Falkenthal, Berlin-Dahlem, *Fermentation von Tabak* unter Durchleiten eines elektr. Stromes, dad. gek., daß während des Durchleitens des Stromes eine Stromdichte von weniger als 1 Ampère je qcm annähernd gleichmäßig aufrecht erhalten wird. — Um das Verf. ohne Unterbrechung durchführen zu können, muß die Spannung allmählich bis auf mehrere 1000 Volt gesteigert werden. Es sollen die inneren Wände der Blattzellen zerstört u. infolgedessen die Gesamtmenge des Zellsaftes der Einw. der spezif. Tabakbakterien ausgesetzt werden. (D. R. P. 395748 Kl. 79c vom 11/11. 1921, ausg. 23/5. 1924.) KÜHLING.

Erwin Falkenthal, Berlin-Dahlem, *Verbesserung der Brennfähigkeit von Rauchtabak*, 1. dad. gek., daß die Tabakblätter vor der Fermentierung mit wachsbildenden Bakterien geimpft werden. — 2. dad. gek., daß fermentierte Tabakblätter mit wachsbildenden Bakterien geimpft u. dann einer Nachgärung unterworfen werden. — 3. dad. gek., daß der mit wachsbildenden Bakterien geimpfte Tabak in einem mit erwärmter u. feucht gehaltener Luft gefüllten Raum in lockeren Anordnungen gestapelt oder gehängt wird. — Gegenüber bekannten Verf. zur Verbesserung der Brennfähigkeit des Tabaks soll der Vorteil erzielt werden, daß der Geschmack des Tabaks nicht ungünstig beeinflußt wird. (D. R. P. 396376 Kl. 79c vom 29/3. 1922, ausg. 28/5. 1924.) KÜHLING.

XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

Robert H. Kerr, *Ursache und Verhütung der Ranzidität*. Für die Unterscheidung süßer u. ranziger Fette kann der Kreistest, der nach KOBERT (Ztschr. f. anal. Ch. 46. 711) auf der Ggw. von eine Allylgruppe enthaltenden Aldehyden u. Ketonen zurückgeht, oder der Oxydationstest nach ISSOGLIO herangezogen werden. Diese Rkk. beruhen auf einer mit dem Ranzigwerden des Fettes verbundenen Oxydation ebenso wie der Nachweis l. Aldehyde durch das Schiffsche Reagens, den Nachweis von in W. l. Säuren u. wie die Farbenrk. mit Gasjakol. Bei völligem Ausschluß von O₂ bleibt Fett süß. Kurzweiliges Licht fördert die Oxydation, ebenso Feuchtigkeit. Cu u. Zn beschleunigen das Ranzigwerden mehr als Sn, dieses mehr als Al u. Fe. Sterilisation ist ohne Einfluß. Dagegen wird Fett um so rascher ranzig, je mehr freie Fettsäure es enthält oder je ungesättigter es ist. Gehärtetes Fett blieb süß. Fett ist somit unter Ausschluß von Luft, Licht, Wärme oder ungünstigen Metallen zu lagern, um es vor Ranzigwerden zu schützen. (Cotton Oil Press 5. Nr. 3. 45—48.)

KANTOROWICZ.

H. Boehhold, *Zweckmäßige und schnelle Beseitigung der lästigen Fettverluste bedingenden Emulsion bei der Raffination der Fette*. Die Neutralisation der freien Fettsäure in Ggw. von NaCl gibt trocknen, körnigen Soapstock. Auch kann mit Lauge unvollkommen neutralisiert und dann die restliche freie Fettsäure durch Adsorptionspulver entfernt werden. Die Entsäuerung nach KNAPP u. WODSWORTH (Chem News 124. 166; C. 1922. III, 125) erwies sich nicht als geeignet. In Ggw. von NaCl ließ sich Soapstock mit Bzl. ohne Emulsion extrahieren. (Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette, Öle, Wachse, Harze 30. 199—200. Frankfurt a. M.)

KANTOROWICZ.

Otto Michaelis, *Vergleichende Betriebsergebnisse mit Schwefelkohlenstoff und Trichloräthylen in der Sanzaextraktion*. Das aus Sanza, dem Olivenpreßling, mit CS₂ extrahierte Olivenöl enthält mehr freie Fettsäuren als das entsprechende Triöl und benötigt zur Bleichung mehr Bleicherde, die größeren Raffinationsverlust bedingt. Trichloräthylen bewirkt also einen billigeren Arbeitsgang. (Seifensieder-Ztg. 50. 124—125. 139. 1923.)

KANTOROWICZ.

J. H. Shrader, *Weitere Studien über den Qualitätsunterschied zwischen ausgepreßtem und extrahiertem Baumwollsaatöl*. Im Gegensatz zu früheren Beobachtungen an extrahierten rohen Ölen (Cotton Oil Press 4. Nr. 12. 42. 1921) erweisen eingehend beschriebene Laboratoriumsvers., daß extrahiertes, dann 1 oder 2mal raffiniertes Öl bzgl. Farbe u. Ausbeute nach Abzug des Raffinationsverlusts dem ebenso behandelten ausgepreßten Öl überlegen ist. In eisernen Gefäßen extrahiertes Öl ist dunkler als in kupfernen oder Glasgefäßen extrahiertes. Die Extraktion mit Gasolin erzeugt ein bzgl. der Farbe besseres Öl als die mit Bzl.; Gasolin kann mit Hilfe von Vakuum u. Dampf ebenso rasch u. vollständig aus dem Öl u. dem Kuchen entfernt werden wie Bzl. (Cotton Oil Press 5. Nr. 12. 29—32. 1922. Baltimore [Md.], Bureau of Chemistry and Food, Health Dept.)

ASCHEER.

Karl Mischke, *Das Savonetteöl bei der Herstellung von Seifen und wasserlöslichen Ölen*. Das „Savonetteöl“, eine Pflanzenfettsäure, wird zur Herst. von fl. u. Schmierseifen, wasserlöslichen Ölen u. eine daraus dargestellte, fl. nach D. R. P. 365160 (C. 1923. II. 429) erzeugte Seife, die „Savonade“ zur Herst. von Bohrölen u. dgl. durch einfaches Mischen mit KW-stoffen empfohlen. (Seifensieder-Ztg. 50. 664—665. 1923.)

KANTOROWICZ.

Fritz-Hermann Zoehacke, *Sulfofettsäure-Seifen*. (Vgl. Ztschr. Dtsch. Öl-u. Fettind. 44. 73; C. 1924. I. 2316.) Vf. untersucht das Schaumvermögen von Monopoleiseife, in Wasser von 10 Härtegraden. Die Schaumbildung ist schwach, außerdem tritt B. von Kalkeife ein. Monopoleiseife vermag in der Hitze Ca-Salze gewöhnlicher Fettsäuren in Suspensionen überzuführen, die beim Stehen

u. in der Kälte koagulieren u. sich als klebrige Ndd. abscheiden. Durch nochmaliges Kochen werden die Ndd. nicht gel. Das Schaumvermögen der Ca-Seifensuspensionen ist schwach, das der Mg-Seifensuspensionen besser. Auch saure Lsg. von Monopoleife zeigen B. von Ca-Seife. Ebenso bedingt der Zusatz von 12 ccm Kalkwasser zu 50 ccm einer 10%igen Monopol-seifenlsg. eine kräftige Trübung. Vf. sieht in der B. der Ca-Seifen Fehlerquellen für die Behandlung von Textilgut. (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. 44. 85—87.) K. LINDNER.

Welwart, *Beitrag zur Untersuchung und Beurteilung von Ammoniak-Terpentinöl-waschmitteln*. NH₃-haltige Seifenlsgg. werden am besten (Chem.-Ztg. 44. Nr. 116 [1920]) mit CaCl₂-Lsg. gefällt, NaOH zugesetzt und NH₃ übergetrieben. BaCl₂ u. MgO oder vorherige Abscheidung der Fettsäuren durch Mineralsäure bieten keinen Vorteil. (Seifensieder-Ztg. 50. 544. 1923.) KANTOROWICZ.

Josef Grosser, *Verschiedene kleinere Laboratoriums-Mitteilungen*. Vf. weist auf einige Punkte wie A.-Rückgewinnung, Anwendung des Twitchell-Reagens usw. hin, die bes. in Seifenlaboratorien berücksichtigt werden müssen. (Seifensieder-Ztg. 50. 37.) FRANCKENSTEIN.

J. Davidsohn, *Über Cottonöl und Soapstock*. (Vgl. S. 125.) Neben den bereits mitgeteilten analyt. Methoden zur quantitativen Best. des Soapstocks ermittelt Vf. die *Schaumzahlen der Oxyfettsäureseifen des Soapstocks*. Während beim Leinöl die Seifen der Oxyfettsäuren gegenüber den oxyfettsäurefreien Seifen sehr schlecht schäumen, sind für Soapstock die Unterschiede wesentlich geringer. Auch für Seifen aus nicht oxydiertem u. oxydiertem (11,8% Oxyssäuren enthaltenden) Waltran kann Vf. nur geringe Unterschiede in der Schaumkraft feststellen. (Seifensieder-Ztg. 51. 255—56. 273—74. 292—93. Berlin-Schöneberg.) K. LINDNER.

K. Müller, *Über Cottonöl und Soapstock*. Vf. weist darauf hin, daß bereits durch Dest. aus Cottonölsoapstock bezw. aus den durch Säure abgeschiedenen rohen Fettsäuren weiße Destillatfettsäuren hergestellt werden. Die Behauptung DAVIDSOHNS (vorst. Ref.), daß Oxyfettsäuren nicht destillieren, bedarf der Prüfung. Vf. hat beobachtet, daß Oxystearinsäure unter Abspaltung von W. in die destillierende Isoölsäure übergeht. (Seifensieder-Ztg. 51. 315. München.) K. LINDNER.

C. H. Keutgen, *Über Cottonöl und Soapstock*. (Vgl. DAVIDSOHN u. MÜLLER, vorst. Ref.) Vf. weist auf seine früheren Unterss. hin, nach denen Cottonsoapstockfettsäuren sich erfolgreich destillieren lassen. Die Angabe DAVIDSOHNS (zweitvorst. Ref.), daß Oxyfettsäuren nicht zu destillieren sind, bestätigt Vf. (Seifensieder-Ztg. 51. 335. Marburg [Lahn].) K. LINDNER.

J. Davidsohn, *Über Cottonöl und Soapstock*. Entgegnung auf die Ausführungen von MÜLLER u. KEUTGEN (vorst. Ref.). (Seifensieder 51. 358. Berlin-Schöneberg.) K. LI.

J. Davidsohn, *Die Bestimmung des Schmutzes in Knochenfetten*. STADLINGER, (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. 53. 593; C. 1924. I. 2936) definierte „Schmutz“ in Fetten u. Ölen ganz allgemein als denjenigen organ. Bestandteil, der sich nach vorheriger vorsichtiger Säurebehandlung des Öles oder Fettes weder in W. noch in Ä. löst. Unter Hinweis auf die etwaigen anorgan. Verunreinigungen will Vf. die Methode von HAJEK (Seifensieder-Ztg. 39. 1038; C. 1912. II. 2155) nicht schlechthin als „Schmutzbestimmungsmethode“ anerkannt wissen, sondern will die Fette nach ihrem Gehalt an verseifbarem Gesamtfett (Ä.-Extrakt minus Vverseifbarem) bewerten. Den seifensiederisch wesentlichen Ca-Seifengehalt will Vf. aus der Differenz der SZ., ermittelt im ursprünglichen Fett u. im Ä.-Extrakt des mit HCl vorbehandelten, gewaschenen Fettes, errechnen. (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. 43. 624. Berlin.) KANTOROWICZ.

B. M. Margosches, W. Hinner und L. Friedmann, *Über eine Schnellmethode zur Bestimmung der Jodzahl fester Öle mit Jod und Alkohol*. Wenn man die Fettsäure oder das Öl in A. löst u. mit alkoh. J-Lsg. versetzt, tritt die Rk. auf Verd.

mit W. ein. Die Anlagerung geht bei der üblichen Verd. mit 200 ccm W. sehr rasch vonstatten, so daß sie zur Best. der J-Zahl fl. Fette u. Fettsäuren mit Vorteil verwendet werden kann; feste Fette weisen zu geringe Löslichkeit in A. auf. Vf. geben eine Arbeitsvorschrift. (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 334—37. Brünn, Dtsch. Techn. Hochsch.) JUNG.

B. Tütünnikoff, *Über Naphthensäure-Bestimmung in Seifen*. CHARITSCHKOFFS qualitative Best. der Naphthensäuren in Gemischen mit Fettsäuren ist nicht allgemein anwendbar, da ungesätt. Säuren, wie Ölsäure oder Leinölfettsäuren in Bzn. l. Cu-Salze geben u. auch die sauren Cu-Salze der Capron-, Capryl- u. Caprinsäure in Bzn. mit grüner Farbe l. sind. Auch die Trennung über die Mg-Salze nach DAVIDSOHN empfiehlt sich wegen der größeren Löslichkeit der Mg-Salze der Capron-, Capryl- u. Caprinsäure nicht, ebensowenig die Trennung der Pb-Salze nach VARRENTRAPP. Dagegen lassen sich die Naphthensäuren in Gemischen qualitativ u. quantitativ bestimmen, wenn man nach HAZURA (Ztschr. f. angew. Ch. 1888. I. 312) mit alkal. KMO₄-Lsg. oxydiert, wobei die gesätt. Fettsäuren u. die Naphthensäuren unverändert bleiben. Das Oxydationsprod. gibt in Bzn. unl. fett-saure Cu-Salze, die naphthensauren Cu-Salze dagegen lösen sich mit grüner Farbe. Löslichkeitstabellen der Cu- u. Mg-Salze sind der Arbeit beigefügt. (Seifensieder-Ztg. 50. 591—592. 603. 1923. Charkoff.) KANTOROWICZ.

J. Davidsohn, *Zur Frage der quantitativen Bestimmung der Naphthensäuren*. Die Angaben von TÜTÜNNIKOFF (vorst. Ref.) werden nicht bestätigt, die Bk. mit KMnO₄, CuSO₄, Bzn. tritt nicht ein. (Seifensieder-Ztg. 51. 2—3.) KANTOROWICZ.

Ernst Schlenker, *Beitrag zur Glycerinbestimmung nach der Acetinsmethode*. In Abänderung bezw. Ergänzung älterer Vorschriften u. unter Hinweis auf die einwandfreie internationale Methode (Ztschr. f. angew. Ch. 1911. 865) wird als unerläßlich bezeichnet, den Acetylierungskolben mit dem Kühler durch Glasschliff zu verbinden, kohlenstofffreie Laugen aus Na-Metall zu benutzen, das überschüssige Essigsäurehydrid mit höchstens 3%ig. Lauge zu neutralisieren, um nicht hierbei schon Triacetin zu verseifen, von max. 7,5 ccm Essigsäureanhydrid auszugehen, zur Schlußverseifung des Triacetins 10%ig. Lauge zu benutzen. Der blinde Vers. ist jeweils unbedingt erforderlich. (Seifensieder-Ztg. 50. 539—540. 1923.) KANT.

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

M. R., *Festigkeitsverminderung von Textilfasern durch Trocknen in Gegenwart von Säuren, besonders Oxalsäure*. Oxalsäure, die zum Nachbehandeln geschlorter Stoffe oder zum Entfernen von Rostflecken verwendet wird, wirkt bereits in geringen Mengen, bis 1% schädlich, sofern hohe Temp. wie beim Bügeln zur Anwendung gelangen. Auf sehr sorgfältiges Spülen mit Oxalsäure behandelter Wäsche ist zu achten. Zahlenmaterial. (Rev. mens. du blanch. Beilage zu Rev. gén. des Matières colorantes etc. 28. 89—90.) SÜVERN.

Richard Bartunek, *Über die Unterschiede beim Färben von Baumwolle, Flachs und Hanf*. (Ergänzung zu S. 129.) Unter n. Färbeverhältnissen nehmen Flachs u. Hanf nicht so große Farbstoffteilchen aus der Flotte auf wie Baumwolle. Flachs steht dabei zwischen Hanf u. Baumwolle, ähnelt aber mehr dem Hanf. Dieses Verh. beruht nicht auf verschiedener Quellfähigkeit, sondern auf verschiedenen dichter Struktur der Fasermembranen. Wahrscheinlich ist die Größe der aufnehmbaren Farbstoffteilchen durch die Weite der die Farbstoffteilchen aufnehmenden Kanäle in der Fasermembran begrenzt, u. die Weite der Kanäle, vielleicht auch die Micellarabstände sind bei Flachs u. noch mehr bei Hanf kleiner als bei Baumwolle. Das ungefähre Verhältnis dieser Weiten ist angegeben. Sind in einer Flotte grob-

u. feindisperse Farbstoffteilchen, die sich im Farbton unterscheiden, so können infolge der dargelegten Unterschiede die gefärbten Fasern Abweichungen aufweisen, bei der Baumwolle herrscht der Ton der grobdispersen, bei Flachs u. noch mehr bei Hanf der der feindispersen Farbstoffteilchen vor. Diese Erfahrung ermöglicht, aus 2 sehr verschieden dispersen Farbstoffen eine Flotte herzustellen, die die 3 Fasern so unterschiedlich anfärbt, daß der Farbton der Hanffärbung um 7, der der Flachsfärbung um 4 Ostwaldsche Farbnormen vom Farbton der Baumwolle abweicht. Sämtliche Unterschiede beim Färben von Baumwolle, Flachs u. Hanf können kolloidchem. erklärt werden. (Cellulosechemie 5. Beilage zu Papierfabr. 22. 33—41.)

SÜVERN.

Gabriel Bertrand, *Über das Ersticken der Cocons der Seidenraupe durch Chlorpikrin*. Auf Grund ausgedehnter Verss. empfiehlt Vf. zum Abtöten der in den Cocons enthaltenen *Seidenraupen Chlorpikrinsäure*. 1 g der bei gewöhnlicher Temp. verflüchtigen Verb. genügt, um mit Sicherheit 1 kg Cocons in 1 Stde. zu töten. Die Qualität der Seide wird durch die Behandlung nicht geschädigt, u. das Verf. stellt sich billiger als das bisherige Abtöten der Puppen durch Hitze. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 1656—60.)

HABELBLAND.

Paul Nicolardot, *Chardonnet*. Nachruf auf den Erfinder der Nitratseide. (Rev. gén. des Colloïdes 2, 129—130.)

GERNGROSS.

Friedrich von Höble, *Bayerische Papiergeschichte*. (Fortsetz. zu Papierfabr. 22. 109; C. 1924. I. 2755.) Geschichtliche Angaben über das Lumpensammeln u. Einzelheiten alter Arbeitsweisen, ferner über Altmünchener Papiermühlen, die Mühle nächst Thalkirchen, die Harlachinger Papiermühle, die von St. Emeran, Dachau, Diessen u. Landsberg. (Papierfabr. 22. 136—38. 175—77. 197—200. 232—33. 254—58.)

SÜVERN.

T. D. Jarrell und **F. P. Veitch**, *Wirkung von braunen und blauen Druck sensibilisierenden Materialien auf die physikalischen Eigenschaften des Papiers*. Die mit Braundruckmaterialien überzogenen hochqualifizierten Papiere, wie sie jetzt in den Vereinigten Staaten gebräuchlich sind, verschlechtern sich bei 65% relativer Feuchtigkeit u. 70° F. schnell, so daß nach 2 Wochen nur noch $\frac{1}{4}$ der Widerstandsfähigkeit gegen Falten besteht. Die Netzkraft solchen Papiers bleibt bei Aufbewahrung unter genannten Bedingungen mindestens 16 Wochen größer als bei unpräpariertem Papier. Gutes Papier mit den jetzt üblichen Braundruckmaterialien bleibt mindestens 4 Monate unverändert. Weder dieses noch das Braundruckpapier wird durch langes Waschen nach der Entw. (bis 15 Min.) oder durch Trocknen in der Maschine bei 170—270° F. für $\frac{1}{2}$ Min. geschädigt. (Journ. Franklin Inst. 197. 839. U. S. Bureau of Chem.)

SPIEGEL.

J. Beckering-Vinckers, *Über die Haltbarkeit von mit Kautschukmilch geleinigten Papieren*. (Vgl. Papierfabr. 22. 129; C. 1924. I. 2755.) Bei den mit Kautschukmilch geleinigten Papieren tritt Kautschukoxydation ein, der Kautschukgehalt geht allmählich zurück u. der Harzgehalt nimmt ungefähr im gleichen Maße zu. Falzfähigkeit, Reißlänge u. Dehnung gehen bei den mit Kautschukmilch geleinigten Papieren stärker zurück als bei ungeleinigten. Die mit Kautschukmilch geleinigten Papiere vergilben stark. (Papierfabr. 22. 217—19. Delft.)

SÜVERN.

H. E. Wahlberg, *Über rotgefärbten Sulfitstoff*. (Vgl. Papierfabr. 21. Beilage. 204; C. 1923. IV. 67.) Die Beobachtungen von HEUSER u. SAMUELSEN (Papierfabr. 20. 1821; C. 1922. IV. 1023) konnten nicht in allen Punkten bestätigt werden. Das Verhalten rotgefärbten oder rot werdenden Stoffes zu verschiedenen Salzsgg. wird beschrieben. Fe spielt bei dem Auftreten der Farbe eine große Rolle. (Papierfabr. 22. 229—30. Nach Svensk Pappers Tidning 1924. 38.)

SÜVERN.

E. Heuser und **S. Samuelson**, *Zum vorstehenden Aufsatz E. Wahlberg: Über rotgefärbten Sulfitstoff*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. haben nicht behauptet, daß chem.

Veränderung von Ligninresten oder Ligninzersetzungsprodd. die einzige Ursache der Rötung ist. Die Beh. mit KSO_4 im Holländer unter Erwärmung ist techn. durchführbar. (Papierfabr. 22. 230—31.) SÜVERN.

Rudolf Sieber, *Über theoretische und praktische Untersuchungen des Sulfitkochprozesses*. Bei der Beurteilung der aus einem Holz erhaltbaren Ausbeute darf man nicht ausschließlich seinen Gehalt an wahrer Cellulose zugrunde legen, auch der Grad des Aufschlusses ist von entscheidendem Einfluß. Mitgeteilte Versuchsergebnisse lassen erkennen, daß der eigentliche Sulfitkochprozeß kein sparsamer Prozeß ist. Es ist fraglich, ob in Zukunft das Sulfitverf. für die Erzeugung hochwertiger Veredlungsmassen für Kunstseide, Acetylcellulose, Filme u. Nitrocellulose in Frage kommt, eher könnten die Chlorierungsverff. geeignet sein. Die wärmetechn. Seite des Kochprozesses hat sich gegen früher wesentlich gebessert. (Papierfabr. 22. 241—46. Nach Pappers o Trävaru Tidskrift för Finland 1924. Nr. 8/9. Kramfors.) SÜVERN.

G. Sundblad, *Wärmeprobleme in der Cellulosefabrikation*. (Ar. f. Värmewirtsch. 5 111—14.) BEHRLE.

Louis E. Wise und Walter C. Russel, *Beiträge zur Chemie der Holzcellulose*. III. *Anwendung der Acetolyse auf Cellulose aus Handelshölzern*. (Vgl. Ind. and Engin. Chem. 14. 285. 15. 711; C. 1922. III. 1373. 1923. IV. 680.) Die Verss. wurden durchgeführt mit aus den verschiedensten Weich- u. Harthölzern nach dem Chlorierungsverf. hergestellter α -Cellulose. 2 g lufttrockene Substanz werden in eine unter 0° hergestellte Mischung von 8 g Essigsäureanhydrid u. 2 g konz. H_2SO_4 eingetragen, $2\frac{1}{2}$ Stdn. im Eis stehen gelassen u. dann 6 Tage im Thermostaten bei 25° gehalten. In dieser Zeit geht die ganze M. in einen krystallinen Zustand über. Zugeben von 6 cem Eg., erwärmen auf 50° u. eingießen in 200 cem W. von 0—10°. Nachspülen mit 150 cem k. W., 1 Stde. bei 5—10° stehen lassen, abnutschen u. mit k. W. säure- u. sulfatfrei waschen. Nach 24 Stdn. mit 200 cem A. vom Trichter lösen u. krystallisieren lassen. Ausbeute 24—33% *Cellubioseoctoacetat*. Die höchsten Ausbeuten (33—34%) liefern Sulfatcellulose u. Baumwolle. Die Verss. zeigen, daß die Cellubiosegruppe für alle untersuchten Cellulosen charakteristisch ist. (Ind. and Engin. Chem. 15. 815—18. Syracuse [N. Y.]) GRIMME.

G. Kita, K. Asami, J. Kato und R. Tomihisa, *Beiträge zur Herstellung von acetoniösllichen Celluloseacetaten*. Vf. haben den Zusammenhang zwischen den Mengen der als Katalysator verwendeten Mengen H_2SO_4 , der Temp. u. der Einw.-Dauer bei dem Verf. von MILES (A. P. 838350 [1904]) untersucht u. die reduzierende Kraft der Prodd. gegen Fehlingsche Lsg., die Löslichkeit, den Essigsäuregehalt u. Viscosität bestimmt. Die Beobachtung KNOEVENAGELS (Ztschr. f. angew. Ch. 27. 505; C. 1914. II. 961) wurde bestätigt. Beim Hydratisieren bei etwas höherer, nicht geeigneter Temp. verringert sich die Viscosität oder vermehrt sich nicht, während die Cu-Zahl mit der Zeit zunimmt. Bei niederen Temp. ist das Umgekehrte der Fall. Die Einw. der Temp. ist deutlicher während der Acetylierung als während des Hydratisierens. Ein bei höherer Temp. acetyliertes Prod. ergibt ein minderwertiges acetoni. Prod. selbst bei darauf folgendem Hydratisieren bei niederer Temp., während auf ein bei niederer Temp. acetyliertes Prod. die Temp. des Hydratisierens eine geringere Einw. ausübt. Die geeignete Temp. hängt von der Menge H_2SO_4 ab. Mit einer zu geringen Quantität ist kein gutes acetoni. Prod. zu erzielen. Die Verlängerung der Acetylierung hat schädliche Einw. Sind Katalysatormenge u. Acetylierungsdauer bis zu einem gewissen Grade beschränkt, erzielt man bei höherer Temp. noch gute Resultate. Abstumpfung der H_2SO_4 beim Hydratisieren ist zwecklos. (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 414—18. Kioto, Univ.) JUNG.

L. S. Fryer, *Herstellung künstlicher Seide nach dem Cuprammoniumverfahren*. Die einzelnen Stufen des Verf., Beh. der Linters, Herst. der Lsg., Spinnen u. Nachbehandeln werden beschrieben. Lichtbilder im großen benutzter Einrichtungen sind beigegefügt. (Chem. Metallurg. Engineering 30. 743—48. New York City.) SÜVERN.

H. Jentgen, *Alte und neue Verfahren zur Herstellung von Kupferseide*. Einzelheiten über die Herst. der Spinnlsg. u. das Spinnen. (Faserst. u. Spinnpf. 6. 49—53.) SÜVERN.

Willers, *Lonarit*. Unverbrennliches, öl-, fett- u. benzinfestes Acetylcelluloseprod. zur Herst. von Formstücken, Stäben u. Platten an Stelle von Hartgummi, Galalith oder Celluloid. D. = 1,45. Durchschlagsfestigkeit je 0,3 m/m Dicke = größer als 2000 bis zu 13400 V. je 1 m/m Plattenstärke. Oberflächenwiderstand 2300—1000000 Megohm. Unl. in Bzl. Petroleum, Sprit; nicht angreifbar durch Gase, verd. Säuren u. Alkalien; wärmebeständig bis 180°. Preßdruck 80—250 kg je qcm bei 100—230°. (Kunststoffe 14. 36—37.) ZAHN.

Frederick Denny Farrow und Sidney Maurice Neale, *Die Messung der Viscosität von Lösungen der Baumwolle in wässrigem Kupferoxydammoniak und seine Wichtigkeit zur Beurteilung der Textilqualität*. Verschiedene Arten der Viscositätsermittlung werden beschrieben. (Faserst. u. Spinnpf. 6. 53—54. Nach Journal of the Textile Institute 15. T. 157—74.) SÜVERN.

R. E. Lofton, *Eine Meßvorrichtung der Farbeigenschaften von weißem Papier*. Zwecks Messung der Farbe wird ein Kolorimeter nach A. H. PFUND angewendet, welches nach dem Prinzip der multiplen Reflexion arbeitet. (Journ. Franklin Inst. 197. 120—121.) FRANCKENSTEIN.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

—, *Einfache Sandfilter für die Reinigung gebrauchter Schmieröle*. Ein mit Dampf heizbarer gelochter Blechcylinder von 1 mm Lochweite mit Baumwolle u. Sand dient als leicht herstellbares Filter. (Apparatebau 35. 162—163.) KANT.

F. S. Sinnatt, A. B. Owles und N. Simpkin, *Die unorganischen Bestandteile der Kohle*. IV. *Der Schmelzpunkt der Kohlenasche*. Vff. beschreiben ein Verf. zur Best. von F. der Asche u. berichten über eine Unters. der FF. der Aschen der verschiedenen Bestandteile, die aus Kohleflözen abgeschieden werden können. Nach Besprechung des Schrifttums hierüber wird der benutzte App. an Hand mehrerer Abbildungen nach Einrichtung und Handhabung beschrieben u. die damit erhaltenen Ergebnisse besprochen. Die feingepulverte Kohle wird bei 800—850° verascht, dann die Asche mit 10%_{ig} Stärkelsg. zu einer Paste verrieben u. daraus kleine Stäbchen von $\frac{1}{8}$ Zoll Durchmesser u. $\frac{3}{16}$ Zoll Länge gepreßt, die gleichzeitig getrocknet werden. Es genügen dazu noch 0,2 g Asche. Die Stäbchen sind dann zur Best. des F. fertig, die in einem elektr. geheizten Ofen vor sich geht. Die verschiedenen Kohlebestandteile ergeben danach je nach dem Flöze folgende FF.: Vitrain 1340°, 1310°; Clarain 1310°, 1260°, 1320°; Durain 1430° u. über 1450°; Fusain 1220° u. 1200°. Es wechselt der F. der Aschen von Kohlen aus verschiedenen Horizonten eines Flözes innerhalb weiter Grenzen. Die chem. Unters. ist für die Beurteilung des F. einer Asche von geringem Werte. (Vgl. SINNATT u. SIMPKIN, Journ. Soc. Chem. Ind. 41. T. 164; C. 1922. III. 820.) (Journ. Soc. Chem. Ind. 42. T. 266—72. 1923.) RÜHLE.

W. A. Bone, A. R. Pearson und E. Quarendon, *Untersuchungen über die Chemie der Kohle*. III. Teil. *Extraktion von Kohlen durch Benzol unter Druck*. (II. vgl. Proc. Royal Soc. London, Serie A 100. 582; C. 1922. IV. 512.) In Fortsetzung ihrer Unterss. über die kokenden Eigenschaften der Kohle extrahieren Vff. die Kohlen mit Bzl. unter Druck in einem App., der nach dem Soxhlet-Prinzip

arbeitet. Die Extraktion geschah bei 250, 260 u. 285°. Gasentwicklung wurde in keinem Fall beobachtet, außerdem bildeten sich auch nur Spuren von W. Jeder einzelne Auszug wurde für sich untersucht. Auf diese Weise wurden 5–15% der angewandten Kohle extrahiert. Bei den bituminösen u. subbituminösen Kohlen sind 4,5–7% des Extraktes stickstofffreie Huminkörper, die hauptsächlich für die kokenden Eigenschaften der Kohle maßgebend sind. Diese Huminkörper wurden in den nicht oder nur schwach backenden subbituminösen Kohlen nur bis zu 2%, in den nichtbackenden Braunkohlen überhaupt nicht gefunden. Die harzigen Bestandteile in bituminösen Kohlen betragen weniger als 1%; sie tragen nur zu einem geringen Grade zu den kokenden Eigenschaften der Kohle bei. Bei den nicht backenden halbbituminösen Kohlen machte die Extraktion nur 0,5–1,25% aus. Ihre nichtbackenden Eigenschaften sind auf den geringen Gehalt an Huminkörpern zurückzuführen. Die Auszüge der bituminösen u. subbituminösen Kohlen enthielten außerdem noch stickstofffreie, wachsähnliche, neutral reagierende Körper von geringem Sauerstoffgehalt. Die Rückstände nach der Extraktion der bituminösen Kohlen hatten die kokenden Eigenschaften verloren. — Eine Ausnahme bildeten die unreifen Morwell-Braunkohlen aus Australien. Der Auszug enthielt hauptsächlich stickstofffreies, nicht verseifbares Harz (Resene-like), Harzester (Resenester), aliphat. oder alicycl. Säuren u. Polyoxyphenole. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 105. 608–25.)

GOTTFRIED.

Georges Charpy und Gaston Decorps, *Über die Bestimmung der Oxydierbarkeit von Kohlen*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 807; C. 1922. IV. 80.) Zur Best. des „Oxydationsindex“ von Kohlen eignet sich an Stelle des l. c. beschriebenen Verf. (Erhitzen in Luft) Behandlung der Proben (0,25 g) mit HNO₃ (10 ccm), D. 1,30 bei 20°. Ohne Verluste flüchtiger Verb. befürchten zu müssen, kann die Behandlung mit HNO₃ auch bei 100° erfolgen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 1588–89.)

HABERLAND.

E. Diepschlag, *Koksbeschaffenheit, Bestimmung der Eigenschaften und Erzielung guter Sorten*. Der im Hochofenprozeß verwendete Koks soll eine gute Verbrennlichkeit neben hoher Festigkeit haben. Die Verbrennlichkeit hängt ab von der Natur des bei der Verkokung ausgeschiedenen Kohlenstoffes. Die Festigkeit ist bei gut ausgebranntem Koks hoch, wird aber durch Schrumpfung beeinträchtigt. Vf. hat versucht, durch Verkokung unter Druck erhöhte Festigkeit bei guter Verbrennlichkeit zu erzielen, u. gefunden, daß diese Eigenschaften bei Anwendung eines bestimmten Druckes, der von der Art der gebrauchten Kohle abhängig ist, am günstigsten werden. (Stahl u. Eisen 44. 496–98. Breslau.)

LÜDER.

H. Schwenke, *Das Trockenlöschen von Koks*. Vergleichende Beschreibung der bisher vorgeschlagenen Verf. zerfallend in solche mit direkter u. indirekter Abkühlung, erstere in Gleichstrom u. Gegenstromverf. Verschiedene Abbildungen im Original. (Het Gas 44. 134–45. Dortmund.)

GROSZFELD.

F. Häusser und R. Bestehorn, *Versuche über die Abhängigkeit der Koksgüte von den Garungsverhältnissen*. I. Auf Grund der mit dem beschriebenen Versuchsofen gemachten Erfahrungen kommen Vf. zu dem Ergebnis, daß die Verkürzung der Garungsdauer u. die entsprechende Erhöhung der Garungstemp. bei Öfen gleicher Breite sowohl die Verbrennlichkeit als auch die Abriebfestigkeit des Kokes verringern. Die Verschlechterung des Kokes ist aber nicht so groß, daß sie sich in einem höheren Koksverbrauch im Hochofen bemerkbar macht. (Beiträge d. Gg. f. Kohlentechnik 1923. 279–91. Dortmund-Evines, Sep.)

Fritz Sohrelber, *Über Struktur und Verbrennlichkeit des Kokes*. Vf. tritt den Ansichten von HEMPEL-LIERG (Ztschr. f. angew. Ch. 24. 2044) über den Einfluß des Aschegehaltes entgegen, da von ihm u. anderen nachgewiesen ist, daß, je höher der Aschegehalt, je geringer die Festigkeit eines Kokes ist. Ferner ist ihm un-

verständlich, daß nach HEYD (Brennstoffchemie 4. 198; C. 1924. I. 716) SiO₂ in der Holzkohle in anderer Form wie im Koks enthalten sein soll, u. andererseits weicht die Hypothese der Red. u. Hydrogenisation der SiO₂ durch H von den chem. Grundsätzen ab u. ist unwahrscheinlich. Nach seiner Ansicht ist die Verbrennlichkeit des Kokes abhängig von der Stückform u. dem Porenraum u. gegebenenfalls noch von seinem Geh. an flücht. Bestandt. Im allgemeinen kann man sagen: je leichter ein Koks desto leichter verbrennt er. Vf. tritt weiter der Meinung versch. Autoren entgegen, wonach die Darstellungsbedingungen für Gießereikoks durch möglichst rasches Steigen der Temp. charakterisiert werden sollen. Bei einer Temp. von 800° zersetzt sich CH₄ in H u. C u. dieser C setzt sich in den Kokszellen ab u. verleiht dem ganzen Kokagebilde je nach Länge der Dauer eine meist perlenartige Oberfläche von dichtem Gefüge. Je frühzeitiger die Zers. des CH₄ beginnt, um so dichter u. fester u. gleichzeitig schwerer verbrennlich wird der Koks sein. (Brennstoffchemie 4. 273—275. 1923. Essen.) FR.

F. Heyd, Über Struktur und Verbrennlichkeit des Kokes. Eine Zuschrift zur gleichnamigen Abhandlung von F. Schreiber. Vf. behauptet, daß SCHREIBER (vorst. Ref.) den Beweis nicht erbracht hat, daß Si, Fe u. Al nur als SiO₂, Al₂O₃ u. Fe₂O₃ u. nicht zugleich an die Bestandteile der organ. Kohlesubstanz gebunden vorhanden seien. Ferner kommt nach seiner Ansicht die Entstehung von schwerverbrennlichem Koks durch Methanzerfall nur für Bienenkorbfen in Frage. Er schlägt einen Weg vor, wie man den Einfluß der einzelnen anorgan. Komponenten auf die Schwerverbrennlichkeit des Kokes studieren könnte. (Brennstoffchemie 4. 339—40. 1923. Witkowitz.) FRANCKENSTEIN.

F. Schreiber, Entgegnung auf vorstehende Ausführungen von F. Heyd. Stellungnahme zu dem Aufsatz u. Zurückweisung von falschen Behauptungen. (Brennstoffchemie 4. 341. 1923. Essen-Rüttenscheid.) FRANCKENSTEIN.

Georg Agde und Fritz Recke, Über Struktur und Verbrennlichkeit des Kokes. Zu den Ausführungen von Fritz Schreiber. (Vgl. vorvorst. Ref.) Beschreibung eines App. zur Verkokung von Kohle bei best. Temp., Vf. kommen auf Grund der Unterse. zu gleichen Ergebnissen wie SCHREIBER. (Brennstoffchemie 4. 341—43. 1923. Darmstadt.) FRANCKENSTEIN.

E. R. Sutcliffe, Edgar C. Evans und B. V. Wheeler, Hochofenkoks. Unter Angabe von Analysen u. Mikrophotographien von Koks wird das Verh. desselben im Hochofen besonders im Vergleich mit Holzkohle besprochen. (Engineering 65. 664—67. 1923.) FRANCKENSTEIN.

C. H. S. Tupholme, Die Anwendung von Innenbeheizung für Tieftemperatur-Verkokung. Bei dem Verf. von DAVIES wird eine liegende Trommel zunächst von außen beheizt u. dann ein Teil der Abgase durch die Trommel im Gegenstrom hindurchgeführt. ILLINGWORTH läßt heiße Destillationsgase so durch Kohle streichen, daß die erreichte Temp. unterhalb der Koksbildungs-Temp. liegt, u. erhält so einen Koks, der auch bei weiterem Erhitzen nicht mehr sintert. KOPPERS verwendet als Wärmequelle h. Stahlkugeln, welche in einen mit Kohle beschickten Drehofen eingebracht werden. PLAUSON betreibt die Verkokung mit überhitztem W.-Dampf oder h. inerten Gasen. (Chem. Metallurg. Engineering 30. 861 bis 863.) FRANCKENSTEIN.

W. Glud und G. Schneider, Das Kennlichmachen von Benzol-Produkten zwecks Verhütung von Diebstählen. Es kam darauf an, das aus den Betrieben entwundene Bzl. nachträglich zu identifizieren, es wurden Farbstoffe ausprobiert, die entweder das Bzl. direkt färben oder zunächst farblos sind u. erst auf Zusatz eines Entwicklers in Erscheinung treten. Die betreffenden geeigneten Farbstoffe Ceresblau, Ceresgelb, Ceresviolett usw. der Farbenfabriken vorm. FRIEDR. BAYER & CO.

nebst den Vergleichsalgg. werden angegeben. (Ber. Ges. f. Kohlentechn. [Dortmund-Eving] 1923. 313—19. Sep. v. Vf.) FRANCKENSTEIN.

Harry E. Roethé, *Versuchweise Erzeugung von Strohgas*. Die Verss. erwiesen, daß die Erzeugung von Gas aus Stroh u. ähnlichem Material nicht wirtschaftlich ist, selbst wenn das Gas zum Heizen, Beleuchten u. für Kraftzwecke verwendet werden kann. (Journ. Franklin Inst. 197. 125.) FRANCKENSTEIN.

E. V. Evans und H. Stanier, *Studien über Schwefel in Kohlegasen*. — I. Die Entfernung von Schwefelkohlenstoff durch Nickel als Katalysator. Bei der Hydrierung mit Ni als Katalysator wirkt bekanntlich die Ggw. von S vergiftend. In dem Carpenter-Evansprozeß (Journ. Soc. Chem. Ind. 34. 9; C. 1915. II. 1099) wird der in den Kohlegasen befindliche CS₂ durch Überleiten der Gase über erhitztes Ni entfernt. Vf. untersuchen dies merkwürdige Verb. des Ni wie auch die Geeignetheit von NiS u. Ni₃S₂ als Katalysator in diesem Prozeß. Die Red. des CS₂ geht nach: CS₂ + H₂ = C + H₂S; das sich bildende NiS wird zu Ni reduziert, wenn viel H₂ u. wenig H₂S im Gasmisch ist; es ist also immer metall. Ni vorhanden. Beim Überleiten von H₂ über NiS u. von H₂ u. H₂S über Ni bei 420° (Temp. im C.-E.-Prozeß) ist die Konz. des H₂S in beiden ausströmenden Gasen dieselbe. Wasserstoff, der H₂S enthält, ist mit dem Katalysator bei 420° im Gleichgewicht, wenn eine bestimmte Konz. an H₂S nicht überschritten wird. Bei der Red. des CS₂ in den Kohlegasen bildet sich aber mehr H₂S, als die Gleichgewichtskonz. zuläßt. Die Gleichung NiS + H₂ = Ni + H₂S verläuft daher von rechts nach links, alles Ni müßte also schließlich in NiS übergeführt werden. Vf. leiteten daher H₂ mit CS₂ vermischt über Ni u. stellten fest, daß trotzdem aller CS₂ reduziert wird. NiS wirkt also ebenso katalyt. auf die Red. wie Ni. Ferner stellten Vf. fest, daß das NiS zuerst zu Ni₃S₂ reduziert wird, u. nehmen an, daß das Gasmisch immer mit Ni₃S₂ im Gleichgewicht ist, einerlei ob man von Ni oder von NiS als Katalysator ausgeht. Vf. vergleichen experimentell die 3 Katalysatoren Ni, NiS u. Ni₃S₂ u. kommen zu dem Resultat, daß Ni₃S₂ am besten wirkt. Ni allein wirkt etwas schwächer, bei NiS ist die Aktivität am Anfang gering, steigt dann allmählich, aber erreicht nie die Wirksamkeit von Ni u. Ni₃S₂. Beschleunigend wirkt der Zusatz von einigen Metalloxyden, am stärksten beschleunigend der von Thoriumoxyd. Durch Erhöhung der Gasgeschwindigkeit vermindert sich die Reaktionsgeschwindigkeit. (Proc. Royal Soc. London, Serie A 105. 626—41.) GFR.

Achille Delclève, *Entfernung der Cyanwasserstoffsäure aus dem Steinkohlengas und direkte Gewinnung von Berliner Blau*. Dem neuen vorgeschlagenen Verf. liegen folgende Rkk. zugrunde. Beim Mischen eines Alkali- u. Eisensalz-Lsg. entsteht das Hydrat: 2MOH + FeSO₄ = M₂SO₄ + Fe(OH)₂. Durch Einleiten von H₂S entsteht: Fe(OH)₂ + H₂S = FeS + 2H₂O u. bei Ggw. von HCN: FeS + 6HCN + 4MOH = M₄FeCN₆ + H₂S + 4H₂O. Daneben werden gebildet: 2MOH + H₂S = M₂S + 2H₂O u. MOH + HCN + H₂S = MCNS + H₂O + H₂. Ein Teil der HCN geht also in Sulfoeyanverbb. über. Da im Gase immer freier O₂ vorhanden ist, setzt sich dieses mit dem H₂S unter B. von freiem S um: H₂S + O = H₂O + S u. H₂S + 2Fe(CH₃)₂ + O = Fe₂(OH)₆ + S. Dieser freie S verbindet sich mit dem FeS zu Fe₂S₃, u. dieses setzt sich mit der HCN zu HCNS um: 2FeS + S = Fe₂S₃ u. Fe₂S₃ + HCN = HCNS + 2FeS. Diese beiden Schwefelcyanverbb. vereinigen sich zu Fe₂S₄, u. dieses bildet mit dem freien S FeS₂: Fe₂S₃ + FeS = Fe₂S₄; Fe₂S₄ + S = 3FeS₂. Zwecks Vermeidung der Nebenrkk. wird Na₂CO₃ angewandt n. muß der freie O₂ im Gase auf ein Minimum reduziert werden, es vollzieht sich dann folgende Rk.: Na₄FeCN₆ + 3S₂ = 4NaCNS + Fe(CNS)₂. Durch Oxydation in der Kälte werden die S-verbb. zers., so daß man schließlich das unl. Berliner Blau, S u. Fe₂(OH)₆ erhält. (Chimie et Industrie 10. 632—35. St. Etienne.)

FRANCKENSTEIN.

Robert E. Wilson und Harold S. Davis, *Messung der relativen Absorptionskraft von gasabsorbierenden Ölen*. Die mit Ölen verschiedener Zus. (Mol.-Gew., D. u. Kp.) u. Bzl. nach den Methoden von DAVIS u. WILSON-WYLDE ausgeführten Verss. ergaben, daß die Absorptionskraft dem RAOULTschen Ges. folgt. (Ind. and Engin. Chem. 15. 947—50. 1923. Cambridge [Mass.]) GRIMME.

E. Wedekind, *Die Trockentorfrage vom Standpunkt des Chemikers*. Vf. berichtet über vorläufige, orientierende Schwelverss. mit *Trockentorf* u. Analyse des Gases u. Teers. Der *Trockentorf* wies sehr hohen Aschegehalt mit hohem Gehalt an Silicaten auf. (Allgem. Forst- u. Jagdzeitung 100. 61—64. Hann.-Münden. Sep. v. Vf.) JUNG.

E. M. Bailey, *Die Refinement von Ölschiefer*. Beschreibung der in der schott. Schieferindustrie angewandten Verff. (Chem. Trade Journ. 74. 679—82.) FRCKST.

Franz Fischer und Carl Zerbe, *Über die thermische Reduktion von Phenolen zu Benzol in innen geschwefelten Eisenrohr*. Das bei früheren Verss. (vgl. C. 1924. I. 838) verwendete verzinnete Fe-Rohr, das sich bei Verwendung von H zur Red. von Phenolen bei 750° durchaus bewährt hatte, erwies sich als unbrauchbar bei Verwendung von CO-haltigen Gasen wie W.-Gas, da hierbei der Sn-Überzug zerstört wurde u. dann durch das freigelegte Fe C-Abscheidung eintrat, auch wenn nachher wieder mit H reduziert wurde. Vf. haben nun gefunden, daß in einem mit einer dünnen Schicht von FeS überzogenen Fe-Rohr die Red. der Phenole durch H ebenfalls ohne Rußabscheidung vor sich geht. Der FeS-Überzug, durch Einw. von mit N verd. H₂S bei beginnender Rotglut hergestellt, hat gegenüber der Verzinnung den Vorzug größerer Billigkeit, er läßt sich leicht herstellen, ist im Gegensatz zur Verzinnung auch für stark C-haltiges Fe (Gußeisen) verwendbar u. kann jederzeit erneuert werden. Die C-Abscheidung bei Verwendung von CO-haltigen Red.-Gasen verhindert er jedoch nicht. Verzinkt gewesene Rohre konnten durch Schwefelung wieder brauchbar gemacht werden. Bei der Red. von Trikresolgemisch durch H bei 750° in einem geschwefelten Fe-Rohr (160 cm Länge, 22 mm Durchm.) trat in 30 Stdn. keine Rußabscheidung auf; auch in einer größeren Versuchsanlage (vgl. FISCHER, SCHRADER u. ZEBBE, Brennstoffchemie 3. 289; C. 1923. II. 57) verliefen Verss. mit Trikresol, Braunkohlenkresosot, Fresol u. esthn. Schieferöl günstig ohne jede Rußabscheidung. Das Rk.-Gas enthielt immer größere Mengen CO, die möglicherweise durch Kondensation von 2 Mol. Phenol zu Naphthalin entstanden sind. Die Entmethylierung der Kresole trat erst bei längerem Verweilen auf höhere Temp. ein, bei schnellem Durchleiten entstand dagegen mehr Toluol. Durch Vergrößerung der Oberfläche des Rk.-Rohres auf das Doppelte wird die Rk.-Geschwindigkeit nur um $\frac{1}{8}$ erhöht. Bei der Red. entstehen auch niedrig sd. aliphat. KW-stoffe. — Phenole ließen sich durch geschwefelten Halbkoks zu 30%, bei Ggw. von W.-Dampf zu 40% zu Bzl. reduzieren. (Brennstoffchemie 4. 309—12. 1923. Mülheim-Ruhr, Kaiser WILHELM-Inst. f. Kohlenforschung.) TROPSCH.

Eduard Schnabel, *Die staatlichen Naphthagruben von Gbely in der Slowakei (1913 bis 1922)*. Geschichte u. Geologie des V. u. chem. Zus. des Erdöls. (Petroleum 20. 835—50. Göding.) FRANCKENSTEIN.

Wilh. Franckenstein, *Fortschritte und Änderungen auf dem Gebiete des Erdöls*. Die in den letzten 10 Jahren bekanntgewordenen Neuerungen werden besprochen. (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 357—60. Berlin) FRANCKENSTEIN.

W. M. Myers, *Löslichkeit von fein verteiltem Gesteinsstaub in Wasser, Erdöl und Alkohol*. Die Löslichkeitsverhältnisse von Kalkstein u. Quarz werden untersucht. (Journ. Franklin Inst. 197. 129—30.) FRANCKENSTEIN.

H. I. Waterman und J. N. J. Perquin, *Die Darstellung von Petroleum aus Fetten*. Beschreibung einiger Verss. mit Baumwollsamöl, die bei hohem Druck (79—272 Atm.) teils bei Ggw. von H₂ (Bergius) teils ohne H₂ (Krackvorgang) aus-

geführt werden. Bei beiden Verff. wurde vorhandener gebundener O prakt. völlig als CO, CO₂ u. H₂O ausgetrieben, Ursache ohne Zweifel die hohe Temp. Beim Erhitzen bei Ggw. von H₂ entstand weniger Koks u. die KW-stoffgemische waren stärker gesättigt als bei der Krackung. (Chem. Weekblad 21. 293—95. Delft, Techn. Hochsch.)

GROSZFELD.

Hans Tropsch, *Über moderne Krackverfahren*. Besprechung der modernen Krackprozesse, besonders der Verff. von BURTON, DUBBS, BLÜMNER u. BERGIUS. (Brennstoffchemie 5. 97—101. Mülheim-Ruhr.)

TROPSCHE.

Etienne Audibert, *Die Kohle und das Problem der flüssigen Brennstoffe*. Geschichte, Anwendung u. chem. Verf. des Erdöls, Verarbeitung der Kohlendestillationsprodd., Generatoren u. Koksöfen. (Chimie et Industrie 10. 613—31.)

FRCK.

Emeryk Kroch, *Über Silica Gel*. Vf. gibt zu dem Aufsatz von SINGER (Petroleum 20. 279; C. 1924. I. 2222) einige Erläuterungen. (Petroleum 20. 732 bis 733. Jedlicze.)

FRANCKENSTEIN.

Eug. Sauvage, *Ein Versuch der Klassifikation der leichten Öle aus Steinkohlenteeren*. Chem. u. phys. Konstanten von Bzl., Toluol, Xylol u. Nephtha. (Rev. des produits chim. 27. 325—30.)

FRANCKENSTEIN.

F. J. Nellensteyn, *Die Einwirkung von Jod auf Kohlenwasserstoffe*. Die vom Vf. gegebene Erklärung der Asphaltb. durch unvollständige Verbrennung von einatomigen Dissoziationsprodd., wobei C abgeschieden u. in kolloid gel. Form den wesentlichen Bestandteil des Asphaltes bildet (vgl. Chem. Weekblad 21. 42; C. 1924. I. 1885), wird durch das Verh. von J gegen KW-stoffe bestätigt. Bei Einw. von J auf Paraffinöl, festes Paraffin, Destillate von Borneoasphaltöl sowie von pers. Öl bilden sich bei 160°, auf Preßgasöldestillat, Lsg. von mexikan. Asphalt in Bzl., von Heveakautschuk in Bzl. schon bei gewöhnlicher Temp., auch ohne Zufügung von Katalysatoren, HJ u. C, letzterer teils unl. teils kolloid gel., ausflockbar mit Bzn. Kp. 40—60°, A. usw. Bei Einw. von Cl₂ auf mexikan. Asphalt tritt keine oder nur geringe C-Abscheidung ein; Br₂ nimmt Mittelstellung zwischen J₂ u. Cl₂ ein. Daß Asphaltb. durch Oxydation der Einw. von J₂ auf KW-stoffe entspricht, wird durch folgende Gegenüberstellung veranschaulicht:

Einw. von O ₂	Einw. von J ₂
$\left. \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH} \end{array} \right\} + \text{O} = \begin{array}{l} \text{H}_2\text{O} \\ \text{CO} \\ \text{CO}_2 \\ \text{C} \end{array}$	$\left. \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH} \end{array} \right\} + \text{J}_2 = \text{C} + \text{HJ}$

Nur liegen die Verhältnisse bei J₂ einfacher, weil nur C u. HJ entstehen. — Durch Einw. von J₂ auf Preßgasöldestillat, Nachbehandlung mit Na₂S₂O₈, Ausflockung mit Bzn. oder A. wurden Prodd. mit 8,4—37% J₂ erhalten, Adsorptionsverbb. von C mit J₂, aus denen das J₂ weder mit Na₂S₂O₈ noch mit NaOH völlig entfernt werden konnte. — Bei der Bromzahlbest. nach Mc Ilhiney wird häufig statt der Addition u. Substitution die Adsorption u. Dehydrogenation gemessen. (Chem. Weekblad 21. 102—6. Delft, Techn. Hochsch.)

GROSZFELD.

J. Marcusson, *Bildung von Ceresinkohlenwasserstoffen aus Montanwachs*. Beitrag zur Frage der Erdölentstehung. (Vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 37. 35; C. 1924. I. 1723.) Durch Erhitzen von Rohmontanwachs mit Katalysatoren (Kieselgur) erhält man unter Vermeidung einer Dest. reichliche Mengen Protoparaffin, das dem Ceresin gleicht. Die Synthese bietet eine gewichtige Stütze für die Engler-Höfer'sche Theorie der Entstehung des Erdöls u. des Ozokerits. Eine weitere Stütze ist die B. von Alkoholen u. Ketonen, die auch im Ozokerit durch die Best. der Acetylzahl vor u. nach dem Hydrieren nach dem Verf. von GRÜN u. ULBRICH nachgewiesen wurden. Die Alkohole konnten durch Auskochen mit Essigsäureanhydrid

angereichert werden. Das von KÜNKLER u. SCHWEDHELM (Seifensieder-Ztg. 85. 1285; C. 1909. I. 871) erhaltene Prod. aus Stearinsäure war vermutlich Stearon, nicht Ceresin. Erhitzt man Montanwachs längere Zeit mit Kieselgur, so verschwinden die verseifbaren Anteile fast völlig, der Ölgehalt wächst auf Kosten der festen Bestandteile. Es ist anzunehmen, daß die paraffinhaltigen Erdöle ähnlich aus Wachsstoffen ohne Dest. entstanden sind. (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 413 bis 414. Berlin-Dahlem.) JUNG.

v. d. Heyden und Typke, *Einwirkung verschiedener Seifen auf Transformatoröl*. Vf. stellten den ungünstigen Einfluß von Cu- u. Fe-Seifen u. von Mg- u. Al-Oleat fest, während MgO u. MgCO₃ sowie Al₂O₃ einen sehr günstigen Einfluß auf das Öl haben. Bleiseifen zeigen bereits nach 3 Tagen ihren ungünstigen Einfluß, während Bleimetall ungefährlicher ist. (Petroleum 20. 857—58. Berlin-Oberschöneweide.) FRANCKENSTEIN.

F. Häusser und H. Ellerbusch, *Versuche mit Olen aus der Steinkohlenschwefelerei als Kraftstoffe*. Die Verss. wurden mit Benzin u. Treiböl aus dem Urteer u. Benzins aus dem Schwelgase vorgenommen. Es ergab sich, daß Urteerbenzin als Treibmittel für Automotoren nicht zu verwenden ist, da nach kurzer Zeit die Einlaßventile verschmutzen, was auf den Gehalt an ungesättigten Verbb. zurückzuführen ist. Das verwendete Urteertreiböl konnte wegen zu hohen Aschegehaltes nicht gebraucht werden. Die Gasbenzine dagegen ergaben sehr gute Resultate, sie sind dem Motorenbenzol zum mindesten gleichwertig. (Auto-Technik 13. Nr. 11. 29—34.) FRCK.

Wa. Ostwald, *Das Verbrennen von Brennstaub*. Bezugnahme auf eine Abhandlung von NUSSELT (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 68. 124; C. 1924. I. 2551), in der er sich mit der rechnerischen Beherrschung der Teilchengrößen von Brennstoffen befaßt. (Auto-Technik 13. Nr. 4. 7.) FRANCKENSTEIN.

Fr. Petřík, *Analyse von durch Luft vergasten oder mit Luft vermischten Brennstoffen*. Das Verhältnis von CO₂:O₂ in den Verbrennungsprod. ist für einen Brennstoff charakterist. u. konstant, so daß man daraus den Brennstoff bestimmen kann. Bei verschiedenen Qualitäten eines u. desselben Brennstoffes kommen Schwankungen bis zu 3% vor. Bei mit Luft vermischten Brennstoffen berechnet man aus dem N nach der Proportion 79:21 die Menge der Luft u. nach 100 = Luft + α (Brennstoff) die Brennstoffmenge. Wegen der Einzelheiten der Verss. muß auf das Original verwiesen werden. (Chemické Listy 17. 31—34. 50—53. 1923. Kladno.) STOJANOVA.

W. A. Selvig und W. L. Parker, *Bestimmung der Feinheit von Staubkohle*. Die Anwendung von Handsieben wird gegenüber den mechan. Sieben als Norm vorgeschlagen. (Journ. Franklin Inst. 197. 128—29.) FRANCKENSTEIN.

B. Hünerbein und F. Foerster, *Zur Bestimmung des Stickstoffs in Kohlen*. Die Best. von N in Kohle nach KJELDAHL ist nach TERRES (Journ. f. Gasbeleuchtung 62. 173. 200 [1919]) nicht anzuwenden, sie muß mittels Verbrennung nach DUMAS vorgenommen werden. Der hierzu verwendete O muß frei von N sein u. wird daher elektrolyt. aus W. gewonnen. Um bei der Verbrennung im Rohr die Entstehung von CH₄ u. CO zu vermeiden, wird die zu verbrennende Kohle in einem Schiffchen mit fein verteiltem CuO in dünner Schicht bedeckt. Der App. zur Herst. von O u. die Anordnung u. Arbeitsweise der Verbrennung werden beschrieben. (Brennstoffchemie 4. 337—38. 1923. Dresden.) FRANCKENSTEIN.

F. Häusser, *Maß und Bestimmung der Verbrennlichkeit des Koks*. Vf. hat im Gegensatz zu den Vorschlägen von KOPPERS, KOREVAAR u. SUTCLIFFE u. EVANS ein Verf. ausgearbeitet, das von den bei der Verbrennung sich vollziehenden Gasreaktionen $C + O_2 = CO_2$ u. $CO_2 + C = 2CO$ ausgeht. Auf Grund der Verbrennungsgasanalyse u. der auftretenden Temp. kann man die Verbrennlichkeit des

Koks bestimmen. (Glückauf 58. 699—702. 1923. Berichte d. Ges. f. Kohletechnik 1923. 265—78. Sep. Dortmund-Eving.)

FRANCKENSTEIN.

A. Korevaar, *Maß und Bestimmung der Verbrennlichkeit des Kokeses*. Vf. bespricht das Verf. von HÄUSSER (vorst. Ref.) u. kommt zu dem Schluß, daß dieses praktisch wie theoretisch nicht richtig ist. (Stahl u. Eisen 43. 1565—66. 1923. s'Gravenhage.)

FRANCKENSTEIN.

F. Häusser, *Maß und Bestimmung der Verbrennlichkeit des Kokeses*. Vf. nimmt Stellung zu den Äußerungen von KOREVAAR (vorst. Ref.). (Stahl u. Eisen 43. 1566. 1923. Dortmund-Eving.)

FRANCKENSTEIN.

Ferdinand Schulz und Jean Prunet, *Über eine neue Reaktion von Tief-temperaturteer*. Eine konz. wss. Lsg. von $C_2O_4K_2 \cdot H_2O$, die mit wenigen Tropfen $FeCl_3$ versetzt ist, gibt beim Schütteln mit bei niedriger Temp. dargestelltem Teer aus Ligniten oder Steinkohlen eine indigoblaue Färbung, die bei Zugabe von H_2SO_4 zitronengelb, auf Zusatz von Alkali wiederhergestellt wird; bei überschüssigem Alkali wird die Farbe zunächst purpurrot, schließlich hellrot. Die Rk. tritt mit allen o-Dioxyphenolen ein; im speziellen Fall hat sich ergeben, daß *Brenzcatechin* für die Blaufärbung verantwortlich zu machen ist. Kokerei- u. Gasanstaltsteer geben die Färbung nicht. Von anderen untersuchten Salzen gab nur *Ferricitrat* eine ähnliche Farbenrk. (Bull. Soc. Chim. de France [4.] 35. 638—41. Prag, Techn. Hochsch.)

HABERLAND.

Hans v. d. Heyden und Kurt Typke, *Einige Bemerkungen zu dem Aufsatz von Casimir „Über die Teerzahlbestimmung in Mineralölen“*. (Petroleum 19. 763; C. 1924. I. 1300.) Vff. weisen darauf hin, daß die bei der Teerzahlbest. erhaltene Seifenlauge ein selektives Lösevermögen für asphaltähnliche Stoffe besitzt, u. halten die ursprüngliche Form der Teerzahlbest. nach KIESSLING für die beste. (Petroleum 19. 949. 1923. Berlin.)

FRANCKENSTEIN.

E. Berl und E. Wachendorff, *Die Bestimmung organischer Dämpfe in Gasgemischen mittels aktiver Kohle, insbesondere die Benzolbestimmung in Leicht- oder Kokereigas*. Diese von BERL, ANDRESS u. MUELLER (Ztschr. f. angew. Ch. 34. 125; C. 1921. IV. 152) angegebene Methode erweist sich, im Gegensatz zu der Kritik von F. FISCHER u. ZERBE (Brennstoffchemie 4. 355; C. 1924. I. 2939) bei Nachprüfung als völlig zuverlässig. 22 g „Sorboidekohle“ in U-Rohr, Einbringen von Bzl. (2—9 ccm), das durch Luftstrom in der Kohle verteilt wird; Gew.-Zunahme in ccm Bzl. umgerechnet. Dann Abtreiben mit Sattdampf bei 130°, Messen des übergegangenen Bzls.; Trocknen des Kohlerohrs im Vakuum bei 130°, abermalige Beladung, usw. neunmal. Zwischen eingebrachtem u. wiedergewonnenem Bzl. konstante Verlustdifferenz von 0.45 ccm, die bei der Best. als Korrektur zuzuzählen ist. Ausgenommen ist die erste Beladung, von der mehr zurückgehalten wird. (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 205—6. Darmstadt, Techn. Hochsch.)

ARNDT.

R. Dietz, E. Grünert und E. Noack, *Über die Analyse der Schwelgase*. Zur Best. von H_2S wird das Gas in einer mit Hg beschickten Hempelschen Pipette mit einer gesätt. Lsg. von $CuSO_4$ in gleichen Gewichtsteilen H_2SO_4 u. W. geschüttelt, deren Menge nach dem H_2S -Gehalt des Gases zu messen ist. 1 ccm der Lsg. absorbiert mit Sicherheit 6 ccm H_2S . CO_2 wird durch 2 ccm 33%ig. KOH, die *Leichtbenzindämpfe* durch A. u. O_2 durch $Na_2S_2O_4$ absorbiert. Die Best. der *ungesätt. KW-stoffe* u. von CO geschieht in der üblichen Weise. H_2 wird am einfachsten nach HEMPEL-GRAEFE durch Absorption in einem mit Pd-Schwamm beschickten, vor der Benutzung mit CO_2 gefüllten Röhrchen bestimmt. Die *Grenzkohlenwasserstoffe* (CH_4 u. C_2H_6) werden in der Dietzeschen Verbrennungspipette bestimmt, einer Hempelschen Gaspipette, in die von unten eine Glascapillare eingeführt ist, in deren Mündung eine 15 mm lange, 0,1—0,2 mm weite Pt-Capillare eingeschmolzen ist. Über dieser befindet sich eine Funkenstrecke. Das Gas kann durch ein Drei-

wegstück in die Pipette sowohl von unten durch die Pt-Capillare, als auch von oben eintreten. Die Pipette wird mit gut filtriertem Hg gefüllt. Dann wird von oben O₂ eingeleitet, bis die Pt-Capillare froiliegt, die Funkenstrecke in Tätigkeit gesetzt u. das zu analysierende Gas von unten durch die Pt-Capillare so eingeleitet, daß es mit reiskorngroßer Flamme brennt. Aus der Menge des angewandten u. des noch vorhandenen O₂, der CO₂ u. der Kontraktion berechnet man dann in der üblichen Weise CH₄, C₂H₆ u. N₂. Bei zu großer Flamme tritt leicht Oxydation des Hg u. damit zu großer O₂-Verbrauch ein. Vf. haben daher die Verbrennung der Grenzkohlenwasserstoffe im Quarzröhrchen mit CuO nach JÄGER durchgeführt. Dieses wird vor der Best. mit reinem N₂ gefüllt u. nach durchgeführter Verbrennung u. Abkühlung auf Zimmertemp. mit 25–30 ccm N₂ wieder ausgespült. Aus der gefundenen CO₂ u. der Kontraktion wird der CH₄, C₂H₆ u. N₂-Gehalt berechnet. Die nach beiden Verff. erhaltenen Mittelwerte stimmen befriedigend überein. Nach den Verff. wurden die bei der Verschmelzung von Zwickauer Koble auftretenden Schwelgase in den aufeinander folgenden Stadien der Dest. unters. Die Resultate sind in Tabellen u. Kurvenbildern angegeben. (Brennstoffchemie 5. 33–37. Dresden, Techn. Hochschule.)

TROPSCHE.

Gelsenkirchener Bergwerks-Aktien-Gesellschaft, Abt. Schalke, und Franz Schütz, Gelsenkirchen, *Verfahren zur Trennung von aliphatischen und aromatischen Bestandteilen des Urteers*, gok. durch die Verwendung von niedrig sd., organ. Lösungsm. oder deren Gemischen als Entmischungsmittel. — Als Lösungsm. eignen sich z. B. die Vorläufe der Petroleumdest., wie PAe., Lg. u. Bzn, ferner die aus dem Urteer gewonnenen Leicht- u. Schwerbenzine, sowie die Leichtbenzine aus den Schwelgasen. Beim Zusatz der Lösungsm. werden von diesen vorzugsweise die Neutralöle des Urteers aufgenommen, während die Hauptmenge der Phenole sich in der KW-stoffschicht nicht löst. Unterwirft man die abgetrennte Schicht der niedrig sd. KW-stoffe der Dest., so erhält man zunächst das angewandte Lösungsm. zurück u. bei weiterer Dest. die dem Bzn. u. Petroleum sehr ähnlichen KW-stoffe des Urteers von Kp. 80–400°. Diese Öle enthalten nur geringe Mengen, durch fraktionierte Dest. zu trennender, bei 200–225° sd. Phenole u. etwa 3% Pech, bezogen auf die Menge des angewandten Urteers. Der in den Lösungsm. unl. Anteil enthält dagegen die Phenole, neben dem W., dem Kohlenstaub, der Asche u. den weitaus größten Teil der hoch sd., vorläufig als „Pech“ bezeichneten Stoffe. Nach mechan. Entfernung des W. u. der festen Körper liefert der halb feste Rückstand bei der fraktionierten Dest. die Hauptmenge der Phenole vom Kp. 200–250°, bestehend aus Kresolen u. Xylenolen, sowie hoch sd. neutrale Öle unbekannter Zus. Beispiele sind angegeben für die Trennung mit Hilfe von PAe. sowie von Urteer-Bzn. Kp. 40–80°. Die KW-stoffe finden zur Herst. von Benzin, Leucht- u. Schmierölen Verwendung. (D. R. P. 389471 Kl. 12q vom 14/1. 1922, ausg. 5/2. 1924.)

SCHOTTLÄNDER.

T. B. Starkey, Malvern, Natal, *Schieferdestillation*. Schiefer, bituminöse Kohle usw. werden durch eine Anzahl von außen durch einen Mantel beheizten Kammern, durch deren Mäntel h. Gase im Gegenstrom zum Beschickungsmaterial des Ofens strömen, geführt; Wasserdampf, Öldampf oder andere Gase werden in die Kammern eingeleitet, in denen hohle Rührarme rotieren. (E. P. 212053 vom 2/2. 1923, ausg. 27/3. 1924.)

KAUSCH.

XX. Schieß- und Sprengstoffe; Zündwaren.

Guy B. Taylor, *Salpetersäure aus Salpeter oder synthetischem Ammoniak*. Betriebsanlageart, Betriebskosten, Gang u. Wirtschaftlichkeit der beiden Verff. werden einander gegenübergestellt. Zur Zeit ist für Herst. von konz. HNO₃ das

Retortenverf. noch etwas überlegen (für Amerika), während das Ammoniakoxydationsverf. das billigere wird, sobald synthet. Ammoniak preiswert zu haben ist. Alle Bleikammern wird man mit Ammoniakoxydationsanlagen ausstatten, denen man auch für verd. HNO₃ den Vorzug geben wird. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 19. 10—11.) ZAHN.

G. St. J. Perrott, *Explosionen mittels flüssigen Sauerstoffs. Die Wirkung der dichten Lagerung in Patronen.* Vf. hat die Explosionswirkung von C-, Dynamit-, Cellulose- u. Naphthalin-Patronen mittels ballist. Pendel unters. Die Vers. zeigten, daß eine höhere Wrkg. erzielt wird, wenn die Patronen sehr dicht gefüllt werden, so daß zwischen dem Material kein O₂ sich befindet. (Engin. Mining Journ.-Press 117. 810—12. Pittsburgh.) FRANCKENSTEIN.

O. A. Taylor und Wm. H. Rinkenbach, *Herstellung und explosive Eigenschaften von Cyanurtriazid.* In wenig überschüssigem W. gel. Natriumazid setzte sich mit Mol. Mengen unter W. fein zerkleinerten Cyanurchlorids unter Temp.-Erhöhung (45°) in 12 Stdn. um; Ausbeute 90%, F. 94°. Prod. ist l. in Aceton, Bal., Chlf., Ä. u. h. A., unl. in W. Empfindlichkeit gegen Stoß u. Reibung ist größer als bei Knallquecksilber; große Krystalle sind empfindlicher wie kleine. Zers. über 100° ohne Detonation bei langsamem Erhitzen, mit Detonation bei schnellem Erwärmen oder Flammeneinw. Im Gegensatz zu den Ausgangsmaterialien ist Cyanurtriazid ungiftig. Es ist ein sehr wirksamer Detonator. (Journ. Franklin Inst. 198. 551. 1923.) ZAHN.

J. Barab, *Das Hercosprenge (Sprengen mit Hercopulver).* Beim Hercosprenge wird Schwarzsprengepulver, das sich aus verschiedenen Körnungen zusammensetzt, mit detonierender Bickfordscher Zündschnur, die ihm eine Geschwindigkeit von 5180 m gibt, in senkrechten (Säulen-)Ladungen angewandt. Typ. Resultate, die in offenen Gruben beim Abräumen von Anthrazitbänken, in Zement-, Kalk- u. Sandsteinbrüchen erhalten wurden, werden tabellar. wiedergegeben u. zeigen, daß Ersparnisse von 30—50% gegenüber brisanten Sprengstoffen bei Arbeiten, welche Sprengstoffe von 30—40% Aufbauchungsstärke verlangen, zu erzielen sind. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 19. 69—70.) ZAHN.

Sedlaczek, *Neuerungen auf dem Gebiete der Schieß-, Spreng- und Zündmittel während und nach dem Kriege.* Zusammenfassung vor allem der ausländ. (amerikan.) Vorschläge u. Verbesserungen. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 19. 49—53.) ZAHN.

Sedlaczek, *Zur Entwicklung der Zündsätze.* Zusammenstellung der in den letzten 10 Jahren in der Patentliteratur niedergelegten Vorschriften über neue chem. Verbb. für Zündsätze, neue Materialien u. Ladeanordnungen für Spreng- u. Zündkapseln, Zündungen für fl. Luft, Verzögerungsmittel u. Stoffe zur Herabsetzung der Empfindlichkeit. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 19. 11—15 u. 17—24.) ZAHN.

O. A. Taylor und C. E. Munroe, *Prüfungsmethoden für Detonatoren.* Zusammenfassende Besprechung des Sandtests mit den verschiedenen vom Bureau of Mines vorgeschlagenen Abänderungen u. Verbesserungen der nach diesen Methoden erhaltenen Wirkungswerte der gebräuchlichsten industriellen Detonator-typen. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 19. 54—56.) ZAHN.

F. Ritter und E. Bolle, *Über die Feststellung der Zuverlässigkeit von Zündschnur durch Röntgenstrahlen.* Die noch unerforschten Zusammenhänge zwischen dem Röntgenbild der Zündschnur u. ihrem Brennverh. den Bedingungen ihres gleichmäßigen Abrennens u. dem Einfluß der Pulverseelenform auf Kurz- u. Langbrenner wurden geklärt u. eine Anordnung zur Messung u. Registrierung der Brennzeiten beschrieben, die sich vor allem auch für die dauernde, laufende

Betriebskontrolle eignet. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 19. 1—7.) ZAHN.

Pierre Le Play, Frankreich, Seine, *Herstellung von Schießpulver*. Um einen Ausgleich des Druckes herbeizuführen, welcher in der Zeit, die zwischen dem Moment der Entzündung des Pulvers u. dem Moment liegt, in dem das Geschöß den Geschützlauf verläßt, stellt man ein Pulver her, das aus verschiedenen, einander umgebenden Pulverschichten von verschiedener Verbrennungsgeschwindigkeit besteht. (F. P. 564685 vom 4/4. 1923, ausg. 8/1. 1924.) OELKER.

Sprengstoffwerke Dr. R. Nahsen & Co., Akt.-Ges., Hamburg, und **Hans Wallasch**, Dömitz a. d. Elbe, *Herstellung von gegen Feuchtigkeit unempfindlichen Sprengkapseln*. In weiterer Ausbildung des durch das Hauptpatent geschützten Verf. werden über dem Knallsatz mit reliefartigen Kanten u. Ecken o. dgl. versehene Zündscheiben angebracht, die den Knallsatz gegen Luftfeuchtigkeit schützen u. durch ihre kantige Beschaffenheit eine sichere Zündung gewährleisten. — Es wird durch diese Scheiben dasselbe erreicht, was nach dem Hauptpatent durch die unebene Fläche von Pulverkörnern erzielt wird. (D. R. P. 395428 Kl. 78e vom 3/9. 1922, ausg. 19/5. 1924. Zus. zu D. R. P. 372508; G. 1923. IV. 175.) OELKER.

J. Weir, Stevenston, Ayrshire, und **Nobel Industries, Ltd.**, London, *Patronen und Sprengkapseln*. Aus Elektrolyteisen durch einen Ziehprozeß hergestellte Hülsen werden mit Bleiazid oder einer Mischung desselben mit anderen Zündsatzbestandteilen geladen. (E. P. 211179 vom 15/8. 1922, ausg. 13/3. 1924.) OELKER.

Etlenne Harlé, Rouen, Frankr., *Initialzündsatz*, welcher aus Bleiazid besteht, dem 0,05 bis 20% einer Fettsubstanz zugesetzt sind. Der Zündsatz verliert dadurch seine Empfindlichkeit, ohne daß seine Initialzündkraft Einbuße erleidet. (A. P. 1488787 vom 27/3. 1923, ausg. 1/4. 1924.) OELKER.

XXI. Leder; Gerbstoffe.

Louis Meunier, *Untersuchung der Hautquellung*. Überblick über die Arbeiten von PROCTER u. WILSON, LOEB, WILSON u. KERN, LLOYD, DAVIS u. OAKS über die Quellung, die iso-elekt. Punkte der Gelatine, u. das Vorkommen der Gelatine in einer „Gel“ (Keton) u. „Sol“ (Enol) Form, ferner Besprechung der Unterss. PORTERS, THOMAS u. KELLYS, WILSON u. GALLUNS über Quellung u. die beiden iso-elekt. Punkte von tier. Haut. Es wird die Bedeutung dieser Studien unter besonderer Berücksichtigung der neueren Arbeiten von STIASNY für die vegetabil. u. die Chromgerbung, u. die enzymat. Prozesse bei der Lederfabrikation hervorgehoben. (Rev. gén. des Colloïdes 2, 97—105. Lyon, Univ.) GERNGROSS.

Vittorio Casaburi, *Fortschritte in der Handschuhfell- und Oberledergerbung*. Vf. macht Mitteilungen über Fortschritte in der Herst. von Handschuhleder u. Oberleder, besonders über die Zurichtung als Glacéleder, als Nappaleder, als Imitationssuede u. als Sämischimitation oder als Nubuck. (Ledertech. Rdsch. 16. 57 bis 60. Neapel, Kgl. Versuchsanstalt für Lederindustrie.) LAUFFMANN.

Arthur W. Thomas und **Frank L. Seymour-Jones**, *Einwirkung von Trypsin auf verschiedene Leder*. In graduierten Zentrifugenröhrchen werden Hauptpulverproben, die mit bas. Chromsulfatbrühe, Chinon, HCOH, Tannin u. CuSO₄-Lsgg. vorbehandelt sind, bei pH 5,9 der Einw. von Trypsin ausgesetzt. Die Schichthöhe der Hauptpulver wird nach dem Zentrifugieren als Maß für die Resistenz gegen die tryp. Einw. angenommen. Es zeigt sich, daß „Cu-Kollagenat“, bei dem das Cu an der Karboxylgruppe des Proteins hängt, glatt verdaut wird, Tannin-, Chinon- u. Formaldehydleder, bei denen das Gerbmittel an der Aminogruppe sitzen dürfte, werden wohl angegriffen; aber der Grad der Hydrolyse hängt von der Festigkeit der Bindung u. der Menge des in das Mol. eingetretenen Gerbmittels ab. Cr-Kolla-

genat ist resistent gegen Trypsin. Daraus wird geschlossen, daß die Chromgerbung, die oft als eine Verbindung des Cr mit der Carboxylgruppe aufgefaßt wird, ein viel komplexerer Vorgang ist. (Ind. and Engin. Chem. 16. 157—159. New York, Columbia Univ.)

GERNGROSS.

D. G. Winton, G. M. Shisler, *Behandlung und Verarbeitung von Leimleder*. Es wird die Verarbeitung von grünem gekalktem, von trockenem gekalktem, gesalzenem, gepickeltem u. aus der Na₂S-Äscherung kommendem Leimleder besprochen. Gepickeltes u. alaungares Leder kann direkt ohne vorhergehende Waschung gekälkt werden. Mit Na₂S geäscherte Hautabfälle können nur, wenn sie sogleich sorgfältig gepickelt werden, gelagert u. als gut brauchbares Rohmaterial für die Leimfabrikation dienen. (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. 19. 258—62. Philadelphia [Pa.])

GERNGROSS.

Vittorio Casaburi, *Synthetische Gerbstoffe*. Sie gleichen den natürlichen gar nicht in der chem. Konst. u. nur insoweit, als auch sie organ. Säuren mit Phenolgruppen u. semikolloid sind, wie auch Leim, bas. Farbstoffe u. Pb-Acetat fallen. Es ist zu unterscheiden zwischen A) den rein organ. künstlichen Gerbstoffen u. B) denjenigen, welche außerdem mineral. gerbende Radikale enthalten. Die rein organ. Gerbstoffe (A) dürfen wegen ihrer großen Acidität nur in verd. Lsgg. angewendet werden, als Vorerbrühen nie mehr als 3—4° B_é. spindeln u. bei der Fertiggerbung im Faß nie mehr als 15—20% der angewandten Gesamtgerbstoffmengen (synthet. + natürl. Gerbstoff) ausmachen. Mit dem Abstumpfen der hohen Acidität durch Alkali, das nicht empfehlenswert ist, verwindet die Gerbwrgk. Besonders wertvoll sind die synthet. Gerbstoffe durch ihre die wl. Gerbstoffe auflösend, also diese voll zur Ausnutzung bringende Wrgk., durch ihre helle u. gleichmäßige Angerbung in der Vorerbung u. als Aufheller von Ledern, die durch Ansatz schwerlöslicher Gerbstoffe auf dem Narben dunkel gefärbt sind. Die mit gerbenden anorgan. Komplexen kombinierten künstlichen Gerbstoffe (B), z. B. diejenigen, deren Sulfosäurereste mit Cr verbunden sind, können in konz. Lsg. angewendet werden, da das Cr die Haut relativ rasch säurefest macht u. schützt. Durch eine glückliche Ergänzung der Wrgkg. des Cr u. des künstlichen Gerbstoffes lassen sich die Gerbstoffe der Klasse B je nach ihrem Gebrauch für Oberleder, Handschuh- u. Sohlleder verwenden. (Ledertechn. Rdsch. 16. 53—56. Neapel, Versuchsanstalt f. Lederind.)

GERNGROSS.

C. van der Hoeven, *Einige Anwendungen der Kolloidchemie in der Lederanalyse*. Die Best. der freien H₂SO₄ im Leder, die als Entkalkungsmittel, oder beim Beizen, Bleichen u. Färben hineingelangen kann u. das Leder brüchig macht, ist nach älteren Verff. schwierig. Der Nachweis gelingt aber durch Dialyse u. Prüfung des Dialysates mit Kongorotlsg. (Violett-färbung). Zur Best. verdrängt man die an der Lederoberfläche adsorbierte H₂SO₄ durch stetige Extraktion mit einer 8%ig. Lsg. von NaH₂PO₄ bei etwa 55° in einem geeigneten Apparat, daß in etwa 2 Stdn. 1/2 l Lsg. gesammelt wird. Hierin werden die SO₄''-Ionen darauf als BaSO₄ gefällt. Von dem Betrage wird das in der Lederasche gefundene Sulfat (als BaSO₄ berechnet) abgezogen. Mit dem Verf. wurde nachgewiesen, daß einige der meist verwendeten synthet. Gerbstoffe wie Neradol-D u. -ND, Ordoval-G u. Gerbstoff F. keine freie H₂SO₄ enthielten. (Chem. Weekblad 21. 296—97.)

GROSZFIELD.

C. Ainsworth Mitchell, *Osmiumtetroxyd als ein Reagens für die Bestimmung von Tanninen und deren Abkömmlingen*. Pyrogallol verbindet sich mit OsO₄ zu einer rötlich violetten Verb. in verd. Lsg. u. zu einer fast schwarzen in konz. Lsg. Es lassen sich danach 1 Teil Pyrogallol in 2 Millionen Teilen W. nachweisen. Die Färbung ist proportional dem Gehalte der Lsg. an Pyrogallol, so daß sich dieses damit ähnlich wie Gallussäure u. Gallotannin mit Ferro-

tartrat (vgl. Vf., Analyst 48. 2; C. 1923. II. 862) colorimetr. bestimmen läßt. Ebenso lassen sich Gallussäure u. Gallotannin, aber auch Catechol mit O_2O_4 bestimmen; die Färbung ist die gleiche wie mit Pyrogallol; das dabei eingeschlagene Verf. ist wesentlich dasselbe, wie früher (l. c.) angegeben. Das Reagens besteht in der üblichen 1%ig. Lsg. des O_2O_4 verd. mit 10 Teilen W. Die Vergleichslsg. erhält man durch Lsg. von 0,1 g Pyrogallol, Catechol oder Gallussäure in 100 ccm W. Einen ccm dieser Lsg. gibt man zu 100 ccm W. u. behandelt mit 1 ccm des verd. Reagenses. Die Färbung wird nach Verlauf von 5 Min. mit der Färbung der 0,1%ig. Lsg. des zu prüfenden Stoffes verglichen. Die Tiefe der Färbung von Catechol u. Pyrogallol ist nicht ganz gleich; es sind im Mittel 87 ccm einer 0,01%ig. Lsg. reinen Pyrogallols colorimetr. gleich 100 ccm einer entsprechenden Catechollsg. Das Verhältnis zwischen Catechol zu Pyrogallol ist also 1:1,45, entsprechend dem Verhältnisse der Molekulargew. 110:126. Bei gleichzeitigem V. von Gallussäure u. Gallotannin in Lsg. bestimmt man erst beide zusammen colorimetr. u. berechnet das Ergebnis als Gallussäure, fällt dann Gallotannin mit Chininchlorhydrat u. bestimmt die Gallussäure im Filtrate colorimetr. Die weiteren Ausführungen betreffen die Anwendungsmöglichkeiten des Verf. zur Unters. von Gerbstoffen des Handels, sowie von Tee, Sägespänen, Kaffee u. Hopfen. (Analyst 49. 162—69.) RÜ.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b Köln a. Rh. (Erfinder: Ernst Meckbach, Opladen, und Alfred Thaus, Köln-Deutz), *Verfahren zum Gerben tierischer Häute*, dad. gek., daß man diese mit den durch Einw. von Sulfiten auf nicht färbende Thioderivv. der Phenole erhältlichen Prodd. behandelt. — Z. B. wird in NaOH u. W. gel. Phenol mit S ca. 30 Std. bis zur B. einer gleichmäßigen, dickfl., in W. ll. M. unter Rückfluß gekocht u. die in W. gel. Rohschmelze mit Na_2SO_3 versetzt, einige Tage unter Einleiten von Luft u. mäßigem Erwärmen stehen gelassen, mit HCl neutralisiert u. durch NaCl gefällt. Die fast farblose voluminöse, flockige M. bakt beim Erwärmen zusammen u. wird nach Filtration u. Auswaschen mit k. W. getrocknet u. gepulvert. — Das in analoger Weise aus *Rohkresol* erhältliche Thioderiv. gibt nach Lsg. in wss. NaOH u. Zusatz von Na_2SO_3 beim Erwärmen auf ca. 70° unter Einleiten von Luft u. Rühren bis zur Wasserlöslichkeit eine bei 15° harte u. pulverisierbare, rötliche, in h. W. u. A. mit rötlicher Farbe ll. M., die aus diesen Lsgg. durch wenig NaCl wieder ausgeflockt wird. Geringe Mengen Säure entfärben u. erzeugen einen weißen, beim Schütteln wieder in Lsg. gehenden Nd. In üblicher Weise mit den wss. Lsgg. der Prodd. gegerbte Häute geben ein helles Leder von guter Faserbindung. Die Gerbung verläuft schneller als bei Anwendung natürlicher Gerbstoffe. (D. R. P. 395920 Kl. 28a vom 19/2. 1921, ausg. 27/5. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Farbwerke vorm. Meister Lnoius & Brüning (Erfinder: Karl Daimler), Höchst a. M., *Herstellung von Gerbmitteln*, darin bestehend, daß man die bei der Oxydation von recenten u. fossilen Stoffen pflanzlicher Herkunft entstehenden, in W. unl., in Alkalien l. Bestandteile den hochkonz., in W. l. gerbenden Prodd. aus denselben Stoffen einverleibt läßt oder einverleibt. — Man erhält so dickliche, klare, kolloidal l., beim nachfolgenden Verd. mit W. nicht bzw. nur teilweise in einer so feinen Form ausfallende Sirupe, daß sie infolge dieses Feinheitsgrades u. in Verb. mit der transportierenden Wrkg. der angewandten gerbenden, in W. l. Stoffe auch ins Innere der Hautblöße gelangen u. dort ebenfalls Gerb- u. Füllwrkg. erzeugen. In hoher Konz. wirksame Lösungsm. für die als solche in W. unl. Oxydationsprodd. sind vor allem die durch Einw. von HNO_3 , nitrosen Gasen u. Luft, in Ggw. oder Abwesenheit von W., auf recente oder fossile Stoffe pflanzlicher Natur, insbesondere *Braunkohle*, entstehenden, in W. l. Oxydationsprodd. Es lassen sich in diesen hochkonz. Lsgg. auch die durch Einw. von Cl_2 , Chlorwasser,

NaOCl, Luft bei der Druckoxydation, auf diese recen ten u. fossilen Stoffe pflanzlicher Herkunft entstehenden unl. Prodd. auflösen. Beispiele sind angegeben für die Herst. von Gerbmitteln durch: Oxydation von *Unionbriketts* mit HNO_3 in der Wärme, wobei ein schwarzbrauner Sirup entsteht, der erst bei der Verwendung zum Gerben mit W. verd. werden darf. — Oxydation von *feuchter Rohbraunkohle* mit *nitrosen Gasen*, denen inerte Gase oder Luft beigemischt werden können — Verkugeln von in W. unl. Einwirkungsprodd. von Cl_2 auf *nasse Braunkohle* mit dem in W. l. Anteil des durch Einw. von HNO_3 auf *Unionbriketts*, — Vermischen des letzteren mit den unl. bei der *Druckoxydation* von *Torf*, *Braunkohle* oder *Braunkohlenrückständen*, herrührend von der Montanwachsextraktion, entstehenden, in Na_2CO_3 l. braunen Prodd., — sowie durch Vermischen des in W. l. *Oxydationsprod.* von *gebrauchter, gerbstofffreier Gerberlohe* mit HNO_3 mit dem *Einwirkungsprod.* von HNO_3 auf durch alkal. Extraktion von Holzmehl erhältlicher *Ligninsäure* bezw. auf *Strohzellstoffablauge*. (D. R. P. 388629 Kl. 28a vom 17/7. 1921, ausg. 17/1. 1924.)

SCHOTTLANDER.

XXIV. Photographie.

S. E. Sheppard, *Die Dispersion der Silberhaloide in bezug auf ihre photographischen Eigenschaften*. Auszug aus einer Übersicht (Colloid Symposium Monograph 1923. 346) über neuere Arbeiten. (Journ. Franklin Inst. 197. 697.) JUNG.

Karl Sohaum und Erich Langerhannß, *Über progressive und regressive Vorgänge an Halogensilberschichten*. II. (I. vgl. VOLMER u. SCHAUM, Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 14. 1; C. 1914. II. 748) Unterss. über den Villard-, Clayden- u. Herscheleffekt führen zu folgender Umkehrung des von VOLMER aufgestellten Satzes: „Die Wrkg. einer Energieart auf die photograph. Schicht gibt bei darauf folgender Addition einer Energiegattung, deren Schwärzungskurve steiler verläuft, einen Effekt, der über der normalen Summationswrkg. entsprechender Mengen der gleichen Energieart liegt.“ Die spektrale Empfindlichkeit des Villardeffekts verläuft parallel der Empfindlichkeit der benutzten Plattensorte. Die Versuchsergebnisse scheinen sich alle durch Annahme progressiver Vorgänge deuten zu lassen. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 23. 1–6. Gießen, Phys.-Chem. Institut.) LESZYNSKI.

Karl Schaum, *Photometrische und spektralphotometrische Studien*. II. Wilhelm Heuß, *Über die Anwendung des Röhrenphotometers in der Spektralphotometrie*. (I. vgl. SCHAUM u. SELIG, Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 22. 125; C. 1923. IV. 556.) Eine Ausdehnung der in der ersten Mitt. ausgearbeiteten Anwendung der Hartley-Balyschen Methode zur quantitativen Best. der Absorption im Ultraviolett auf das Gebiet selektiver Absorption. Vf. arbeiten mit unveränderter Belichtungszeit u. Schwächung des einen Strahlenbündels durch Diffusion. Da die durch Messung im sichtbaren Gebiet ermittelte Lichtschwächung nicht für das Gebiet selektiver Absorption gilt, wird hier die Lichtschwächung nicht durch Vermehrung der diffundierenden Schichten, sondern durch Verkleinerung der zerstreuen den Oberfläche bewirkt. Die günstigste Helligkeitsverteilung wurde bei Abblendung von der Mitte aus erhalten. Vorteil vor dem Verf. von WINTHER (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 22. 125; C. 1923. IV. 486) ist die Unschädlichkeit der Schwankungen der Lichtquelle. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 23. 7–11. Gießen, Phys.-Chem. Institut.) LESZYNSKI.

Frank E. E. Germann und Malcolm C. Hylan, *Beziehungen zwischen Dispersität und photographischen Eigenschaften von Halogensilber*. Vf. führen im Anschluß an frühere Verss. (vgl. S. 144) aus, daß infolge der mit wachsendem Dispersitätsgrad eintretenden Zunahme der „wirksamen“ Oberfläche, der Kornzahl

u. der Zahl der an der Kornoberfläche liegenden Moleküle bei gegebener Menge Halogensilber feinkörnige Emulsionen die empfindlicheren sein sollten, u. erklären ihre geringere Empfindlichkeit mit der gesteigerten Adsorption von Halogenalkalien u. anderen desensibilisierenden Stoffen. Die Vergrößerung der adsorbierenden Oberfläche bei Verkleinerung des Kornes führt zu der von SVEDBERG abgeleiteten Beziehung, daß die Entwickelbarkeit für unter ähnlichen Bedingungen gebildete Körner in bestimmter Weise mit dem Kornquerschnitt wächst. Vf. stützen sich auf Beobachtungen an Jodsilberemulsionen, bei denen die hochdispersen, ursprünglich unempfindlicheren, sich nach Behandlung mit einem sensibilisierenden Metol-Sulfit-Bad den grobkörnigen überlegen zeigten; die Wrkg. des Sensibilisators wird auf Entfernung des adsorbierten KJ zurückgeführt. Auch die Empfindlichkeitssteigerung durch Reifung deuten Vf. durch Lag. adsorbierter Verunreinigungen bei der Rekrystallisation. (Journ. Physical Chem. 28. 449—56. Boulder [Colorado]. Univ.)

KRÜGER.

A. Terenin, *Über eine photographische Methode im Ultrarot*. Vf. gibt eine Arbeitsmethode zur Photographie im Ultraviolett in der Gegend bis $1,15 \mu$, indem er eine hochempfindliche photograph. Platte mit einen grünen oder schwarzen Farbstoff, wie *Malachit*, *Jod*-, *Brillantgrün*, *Nigrosin*, *Wollschwarz* oder *Cyanin* sensibilisiert u. die so behandelte Platte dann 10—20 Sek. in 1 m Entfernung einer 1—2 Kerzenlampe aussetzt. Bei nachfolgender Belichtung im Ultrarot werden die vorbelichteten Stellen entschleiert, u. man erhält auf diese Weise ein ultrarotes Positiv. Die Entwicklung u. Fixierung geht dann in der üblichen Weise vor sich. Sensibilisatorlag.: 100 ccm W., 50 ccm A., 6 ccm wsg. Jodgrünslg. 0,1%. (Ztschr. f. Physik 23. 294—97. Petersburg, Opt. Inst.)

BECKER.

Chemische Fabrik auf Aktion (vorm. E. Sohering), Berlin (Erfinder: **Rudolf Fischer**, Berlin-Steglitz und **Karl Sommer**, Charlottenburg), *Erzeugung von photographischen Silberbildern mit metallischem Grund*, 1. dad. gek., daß man eine mit einem weißen Metall belegte Papierbahn mit Halogensilberemulsion überzieht u. geeignete Farbstoffe entweder der lichtempfindlichen Emulsion zufügt oder einer besonderen Schicht einverleibt. — 2. dad. gek., daß man die lichtempfindliche Schicht so sensibilisiert, daß die Filterwrkg. der Farbstoffe unschädlich gemacht wird. — Geeignete Farbstoffe sind z. B.: Baumwollgelb G, Diaminechtrot, Naphthaminorange, Oxaminlichtblau usw. (D. R. P. 396914 Kl. 57b vom 6/10. 1923, ausg. 10/6. 1924.)

KÜHLING.

Wadsworth Watch Case Co., Dayton, V. St. A., *Photographisches Verfahren*, bei welchem Gegenstände der Einw. eines Bildes unterworfen werden, dad. gek., daß Stoffe, wie Tungöl, Leinöl, Perillaöl, Rizinusöl, Fettöl, Guttapercha, welche an sich nur langsam von Licht beeinflußt werden, als Schicht benutzt werden, die stark lichtempfindlich durch den Zusatz von geringen Mengen von Beschleunigern gemacht wird, wie Bleiresinate, Bleitungate u. Halogene, insbesondere J_2 u. Jodverb., welche J_2 oder ein anderes Halogen unter der Einw. des Lichtes frei machen, z. B. CHJ_3 , $Pb(C_2H_5)_2J$, kolloidales PbJ_2 u. dgl. — Das Verf. ist besonders dann mit Vorteil zu verwenden, wenn stark säurebeständige Überzüge erhalten werden sollen. (D. R. P. 395619 Kl. 57b vom 19/10. 1922, ausg. 21/5. 1924. A. Priorr. 21/11. 1921, 8/3. u. 31/8. 1922.)

KÜHLING.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (Erfinder: **Ernst König**), Höchst a. M., *Sensibilisieren von Bromsilberemulsionen für grüne Strahlen*, darin bestehend, daß man entweder die Emulsion oder die fertigen Platten mit den Farbstoffen, welche durch Kondensation von Salzen von *Pyridinammoniumbasen* in Ggw. von Katalysatoren, mit *Dialkylaminobensaldehyd* oder dessen-Derivv. erhalten werden können, in üblicher Weise sensibilisiert. — Die Farbstoffe zeichnen sich durch ein

bisher noch nie beobachtetes Sensibilisierungsvermögen für Grün aus. (D. R. P. 395 866 Kl. 57b vom 23/5. 1922, ausg. 21/5. 1924.) KÜHLING.

Gustav Koppmann, Hamburg, *Herstellung direkter Positive* mittels Halogensilbergelatine, dad. gek., daß nach Herst. einer in w. W. unl. Silbergelatineschicht die l. gebliebene Halogongelatine durch w. W. entfernt wird u. entweder das verbleibende Ag herausgel. u. die Gelatine wieder quellbar gemacht wird, so daß sie gegen aufgetragene Fettfarbe abstoßend wirkt, welche auf der gelatinefreien Platte haften bleibt; oder daß die verbleibende Silbergelatine durch geeignete Mittel entfernt wird, nachdem das Ganze mit Farbe überzogen war. (D. R. P. 395 805 Kl. 57b vom 30/12. 1922, ausg. 23/5. 1924.) KÜHLING.

Johann Theo. Jahn, Birkesdorf b. Düren, *Vorbereitung lichtempfindlicher Papiere*, dad. gek., daß ungeleimtes, schwach geleimtes oder auch ganz geleimtes Papier vor Aufbringen der Emulsion mit einer sehr dünnen Paraffinschicht ohne jedes Lösungsm. versehen wird. — Die gegenseitige Einw. von Papier u. lichtempfindlicher Schicht wird vermieden u. gutes Haften der letzteren erzielt. (D. R. P. 395 940 Kl. 57b vom 10/1. 1923, ausg. 23/5. 1924.) KÜHLING.

Charles Steward Forbes, Strathdone, England, *Photographische Filme*. Ein lichtempfindlicher Film, welcher aus einem durchsichtigen Träger, z. B. Celluloid, u. dem lichtempfindlichen Stoff besteht u. mit einem Farbstoff in der Art gefärbt ist, daß er Strahlen einer Farbe absorbiert, die Strahlen einer anderen Farbe aber durchläßt, ist mit einem anderen lichtempfindlichen Film lösbar vereinigt, der einen undurchsichtigen Träger, z. B. Papier, besitzt, u. beim Belichten die Strahlen absorbiert, welche den ersten Film durchlaufen haben. (E. P. 212 674 vom 28/12. 1922, ausg. 10/4. 1924.) KÜHLING.

Eastman Kodak Company, übert. von: James H. Haste und Erwin J. Ward, Rochester, V. St. A., *Photographischer Film*. Eine lichtempfindliche Schicht ist auf einem Träger angeordnet, der aus 2 verhältnismäßig dicken Lagen von Nitrocellulose oder einem anderen Celluloseester oder -äther besteht, welche durch eine dünne gefärbte Schicht verbunden sind. (A. P. 1486 245 vom 26/12. 1922, ausg. 11/3. 1924.) KÜHLING.

Dürener Fabrik präparierter Papiere Renker & Co., Niederau, Kr. Düren, Rhld., *Erhöhung der Lichtempfindlichkeit von Eisenblaupapier* nach Patent 388 511, 1. dad. gek., daß die Tränkung des Papiers mit der lichtempfindlichen Grundsubstanz u. den die Lichtempfindlichkeit der Grundsubstanz steigernden Stoffen vor der Belichtung, das Zusammenbringen mit dem Entwickler aber erst nach der Belichtung erfolgt. — 2. Barytgestrichene Eisenblaupapiere, welche keinen Entwickler enthalten, gek. durch einen gegenüber gewöhnlichen Eisenblaupapieren gesteigertem Gehalt an die Lichtempfindlichkeit des Papiers erhöhenden Oxalaten. — Die Lichtempfindlichkeit der Erzeugnisse ist größer wie der gemäß dem Hauptpatent erhältlichen Papiere. (D. R. P. 394 083 Kl. 57b vom 22/11. 1922, ausg. 12/4. 1924. Zus. zu D. R. P. 388 511; C. 1924. I. 1615.) KÜHLING.

Selik Schapovaloff, Bern, *Verfahren für Farbenphotographie*, 1. dad. gek., daß die Belichtung sämtlicher nacheinander durch Auftragen in fl. Zustände u. Trocknen unmittelbar vereinigten Schichten zugleich erfolgt. — 2. Mittel zur Ausführung des Verf. nach Anspruch 1, dad. gek., daß seine sämtlichen lichtempfindlichen Schichten, sowie ihre definitiven Träger nacheinander durch Auftragen in fl. Zustand u. Trocknen gebildet werden. — Es werden farbige Bilder in einer einzigen Aufnahme mit einem Objektiv erhalten. (D. R. P. 395 941 Kl. 57b vom 21/10. 1922, ausg. 23/5. 1924.) KÜHLING.

Naturfarben-Film G. m. b. H., Berlin, *Herstellung von farbenphotographischen Bildern*, dad. gek., daß Positivkopien auf einer Silberemulsion zuerst mit $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$ -Lsg. u. danach mit CuCl_2 -Lsg. behandelt werden, um dann diesen Cu-Nd. mit den

entsprechenden Anilinfarben zu färben. — Gegenüber der bekannten Verwendung von Mischungen der Lsgg. von $\text{Fe}(\text{ON})_3\text{K}_3$, CuSO_4 u. Kaliumnitrat wird der Vorteil sichereren Arbeitens, fleckenloser, leuchtenderer u. reinerer Bilder erzielt. (D. R. P. 893780 Kl. 57b vom 20/3. 1922, ausg. 10/4. 1924.) KÜHLING.

Otto Muok und Paul Gödrich, München, *Herstellung und Vielfältigkeit von photographischen Aufnahmen in Farben*, dad. gek., daß das aus allgemeinen Farben bestehende Objektbild zuerst in ein Graubild u. ein Buntbild, nachher das Buntbild in eine beliebige Zahl einfarbiger Teilbilder zerlegt wird, welche dann durch Einfärben u. Übereinanderdrucken (oder Projizieren) mit dem Graubilde zu einem in den natürlichen oder willkürlich veränderten Farben erscheinenden Abbild des Objektes vereinigt werden. — Es entfällt die Benutzung der die Lichtwrgk. beträchtlich schwächenden Lichtfilter u. wird eine besonders für Farbfilme wesentliche erhöhte Willkürlichkeit der Farbgebung erzielt. (D. R. P. 396611 Kl. 57b vom 25/1. 1923, ausg. 7/6. 1924.) KÜHLING.

Robert Luther und Kurt von Holleben, Dresden, *Herstellung von direkten und umgekehrten Farbstoffbildern*, dad. gek., daß das Silberbild des üblichen photograph. Verf. auf chem. Wege in Verbb. umgewandelt wird, die bei geeigneter Behandlung die „Zerstörung“ des das ursprüngliche Silberkorn umhüllenden oder berührenden Farbstoffes unter Einhaltung stöchiometr. Beziehungen bewirken. — Das Silberbild wird entweder in einen chem. „Inductor“ verwandelt, z. B. in Vanadylferrocyanid, oder in den „Actor“ eines chem. Induktionsvorganges, z. B. in AgBrO_3 oder PbCrO_4 , oder in ein Co-, Mn-, PbO_2 - oder Bleichloritbild verwandelt. (D. R. P. 396485 Kl. 57b vom 8/5. 1923, ausg. 2/6. 1924.) KÜHLING.

John H. Powrie, New York, *Herstellung von Mehrfarbenrastern für die Photographie in natürlichen Farben*, dad. gek., daß zunächst von einem Originalraster ein Farbelement eines Streifen-, Punkt- oder sonstigen Musters zusammen mit einem ebensolchen, aber in der Fläche kleineren einer Registermarkierung auf eine lichtempfindliche Platte oder einen lichtempfindlichen Film kopiert u. dann diese Platte oder dieser Film mit dem Originalraster lediglich durch die Farbenbeobachtung der Registermarkierung mit bloßem Auge für das Kopieren eines weiteren, sei es neben einem, sei es in der Mitte zwischen zweien der zuerst kopierten Elemente liegenden Farbelementes in Deckung gebracht wird. — Eine gemusterte Platte für das Kopieren des nächsten Musters in genaues Register zu bringen war bisher nur mittels Mikroskops möglich. (D. R. P. 396330 Kl. 57b vom 19/12. 1922, ausg. 4/6. 1924.) KÜHLING.

H. Gabler-Adlersfeld und J. Deisinger, Wien, und Conte G. di Zucco E. Cucagna, Baden bei Wien, *Farbige Lichtbilder*. Ein durchsichtiger Träger wird mit einem Lack überzogen u. auf diesen entweder ein fertiges chromiertes Gelatinebild aufgebracht, welches nicht oder nur schwach gefärbt ist, oder es wird über dem Lack eine noch nicht belichtete lichtempfindliche Gelatineschicht angeordnet u. auf diese ein Negativ kopiert. Die Bilder werden dann mit Öl- oder Wasserfarbe gefärbt u. gegebenenfalls von dem Träger abgezogen. (E. P. 213577 vom 25/3. 1924, Auszug veröff. 28/5. 1924. Prior. 29/3. 1923.) KÜHLING.

Zeller & Kral, Wien, *Leuchtsatz, insbesondere für photographische Zwecke*, dad. gek., daß man eine aus Mg-Pulver u. Gips bestehende M. trocknet, abbrennt u. pulverisiert u. dann Mg-Pulver zufügt, worauf die so entstehende Mischung in Scheibenform o. dgl. gepreßt wird. — Der Leuchtsatz zeichnet sich dadurch aus, daß er wenig Rauch entwickelt u. ohne Versprühen langsam abbrennt. (D. R. P. 396016 Kl. 78d vom 29/9. 1922, ausg. 24/5. 1924. Oe. Prior. 22/6. 1922.) OELKER.