Chemisches Zentralblatt.

1923 Band I. Nr. 24. (Wiss. Teil.) 13. Juni.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Otto Wiener, *Wilhelm Hallwachs.* Nekrolog. Die wichtigsten Arbeiten des Verstorbenen betreffen den lichtelektr. Effekt. (Physikal. Ztschr. **23.** 457—62. 15/11. u. 1/12. 1922, Leipzig.) BYK.

E. Boßhard, *Georg Lunge* †. 15. Sept. 1839 bis 3. Jan. 1923. Kurze Beschreibung seines Lebens u. Wirkens. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **18.** 13—14. 1/2.) ZAHN.

Otto Stern, *Über den experimentellen Nachweis der räumlichen Quantelung im elektrischen Feld.* GERLACH u. STERN (Ztschr. f. Physik **9.** 349; C. **1922.** III. 115) haben einen experimentellen Nachweis für das Vorhandensein der Richtungsquantelung im Magnetfeld erbracht, indem sie einen Strahl von Ag-Atomen durch ein inhomogenes Magnetfeld laufen ließen. Vf. untersucht, ob mit Hilfe eines analogen Vers. der Nachweis der räumlichen Quantelung im elektr. Feld möglich ist. — Er entwickelt auf Grund der BOHRschen Arbeiten die Theorie des inhomogenen Starkeffekts u. betont, welche Bedeutung Messungen des anomalen Effekts für die Deutung des anomalen Zeemaneffekts haben würden. Er weist auf die Beziehungen zur Theorie der Linien-verbreiterung u. der Feinstruktur hin u. gibt die Theorie von Molekularstrahlverss. an H- u. Alkaliatomen im elektr. Feld. (Physikal. Ztschr. **23.** 476—81. 15/11. 1/12. 1922. Rostock.) BYK.

Th. Kaluza, *Über Bau und Energieinhalt der Atomkerne.* Wie man sich auch im einzelnen den Aufbau eines Atomkerns denken mag, jedenfalls kann man ihn sich vorstellen als einen in innerer Bewegung begriffenen Schwarm positiv u. negativ geladener Teilchen, die auf ein außerordentlich kleines Vol. zusammengedrängt sind. Vf. fragt nach der durchschnittlichen potentiellen Energie einer solchen Anhäufung u. betrachtet in dieser zunächst COULOMBsche Kraftzentren. Der Schwierigkeit halber, die das eigentliche räumliche Problem bietet, wird die Unters. unter Reduktion der Aufgabe auf eine Dimension geführt. Man erhält außer einem prakt. bedeutungslosen Energieminimum mit neutralen Kernen ein zweites Energieminimum, das sich zugunsten positiver Gesamtladung verschiebt, u. man gewinnt aus der Abhängigkeit seiner Lage von der Teilchenzahl oder auch der Kernladung Z die Beziehung $\frac{A}{2Z} \sim a.\lg Z + b$ (A = At.-Gew.) (1). Hiernach soll der Quotient $\frac{A}{2Z}$ einen logarithm. Anstieg aufweisen. Dies ist tatsächlich zwischen $Z = 18$ u. $Z = 83$ der Fall. Die Werte für die spezif. M. $\frac{A}{2Z}$ streuen in diesem Bereich um den durch (1) beschriebenen mittleren Verlauf wenigstens für die letzten 25 Werte von Z nur um $^1/_2$%. Zu Beginn der Kernreihe bis $Z \sim 17$ nimmt $\frac{A}{2Z}$ einen durchaus anderen selbständigen Verlauf. Es besteht hier eine Diskontinuität, die vermutlich mit dem Eintreten von He-Kernen als selbständige Bausteine zusammenhängt. Die Abweichungen vom logarithm. Verlauf sind systemat. Natur. (Physikal. Ztschr. **23.** 474—76. 15/11. 1/12. 1922. Königsberg.) BYK.

A. Ehringhaus, *Über objektive Demonstration der Brownschen Molekularbewegung.* (Kolloid-Ztschr. **32.** 19—22. Januar 1923. [4/11. 1922.] Göttingen. — C. **1923.** II. 1252.) Liesegang.

P. P. von Weimarn, *Zur Erkenntnis der Struktur wahrer Lösungen und der Natur der sich in ihnen vollziehenden Umwandlungen.* (Kurze Mitteilungen.) Vf. weist darauf hin, daß Lsgg. der *Oleate* von *Co*, *Ni*, *Cr* u. *Fe* in aromat. KW-stoffen (z. B. Xylol) beim Erhitzen eine fortlaufende Farbenänderung zeigen, analog der Farbenänderung ihrer Chloride in wss. Lsg. beim Erhitzen oder Sättigen durch HCl. Diese Erscheinung in wasserfreien Medien kann nicht durch die gebräuchlichen Theorien erklärt werden. Farbenänderungen wahrer Lsgg. werden bekanntlich durch Änderung des Intensitätsfaktors der Volumenergie verursacht, u. diese kann durch verschiedene Energiearten hervorgerufen werden. Dieses erklärt die Analogie der Farbenumschläge wss. Chloride u. wasserfreier Oleatlsgg. — Weiterhin bespricht Vf. den vollen Parallelismus zwischen den Färbungen dispersoider Lsgg. der Chloride von Cu, Ni, Co, Fe u. Cr, ihrer Hydrate u. Chlorhydrate in aromat. KW-stoffen u. den wahren Lsgg. derselben Verbb. Die wahren Lsgg. haben körnige Struktur, d. h. sind dispers u. ihre Stabilität folgert aus früheren Unterss. (Kolloid-Ztschr. **12.** 298; C. **1913.** I. 367). Die Unterss. dispersoider Lsgg. gefärbter Salze geben ferner ein wichtiges Mittel zur Erkenntnis der Natur wahrer Lsgg. u. ermöglichen es festzustellen, welcher chem. oder physikal. Umwandlung die Farbenänderung entspricht.

Aus dem Verh. von Lsgg. der Oleate schwerer Metalle in aromat. KW-stoffen beim Erhitzen folgt, daß hier ähnliche Prozesse wie Hydrolyse („*Benzolyse*") stattfinden. Das eine Endprod. enthält den Oleinrest u. ist ll. in aromat. KW-stoffen, das andere ist für sich allein unl. im Lösungsm., es wird aber durch Bindung mit dem ersten Rest in Lsg. gehalten. Auf Grund einer früheren Arbeit (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47.** 2177; C. **1916.** II. 444) zieht Vf. folgenden Schluß: je schwächer die mit Ölsäure gebundene Base ist, um so leichter l. ist das Oleat im aromat. KW-stoff, um so mehr nähert es sich der wahren Lsg. Die Eigenschaft der Ölsäure, sich zu lösen, tritt hier in den Vordergrund. Daher geben die Alkalioleate mit KW-stoffen grob-disperse Systeme, die schweren Metalle fast wahre Lsgg.

Auf früheren Arbeiten fußend (Ztschr. f. Chem. u. Ind. der Kolloide **2.** 199 bis 208; C. **1908.** II. 126) ist es möglich, die Löslichkeit eines Körpers nach dem chem. Verh. seiner Elemente zu den Solventien vorherzusagen, wobei zu berücksichtigen ist, inwieweit die Eigenschaften des Elementes durch kontraktive Gegenwirkungen verändert sind. Je aktiver die einzelnen Elemente gegenüber dem Lösungsm. sind, um so leichter ist die Löslichkeit. Da z. B. Cu, Ag, Au gegenüber W. passiv sind, so ist ein Cl-Atom ungenügend, um Löslichkeit zu bewirken. Dagegen genügen 2 oder 3 Cl-Atome zur Lsg., da ihre „hebende Kraft" in diesem Falle ausreicht. — Unterss. über Quellung u. Dispersion von Na-Oleat in Cumol u. Cymol ergänzen eine frühere Arbeit (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47.** 2177; C. **1916.** II. 444): das Zufügen kleiner Mengen von Ölsäure u. Erhitzen bis zum Kp. erzeugen vollständig klare Lsg. auch bei nachfolgendem Abkühlen. Der Ölsäurerest allein kann keine genügend hohe Dispersion hervorrufen, Zufügen geringer Mengen Ölsäure gibt erst die genügende „hebende Kraft" zur Lsg. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **48.** 532—37. 28/4. 1916. Petrograd.) Oehrn.

H. R. Kruyt, *Die Stabilitätsverhältnisse bei lyophilen Kolloiden.* (Vgl. Kruyt, Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **31.** 400; C. **1923.** I. 807.) Bei lyophoben Solen wirken zwei Stabilitätsfaktoren zusammen: Ladung u. Hydratation. Denn die elektr. Doppelschicht u. die Hülle gebundenen W. erniedrigen die Haftwahrscheinlichkeit zusammenstoßender Kolloidteilchen. Setzt man z. B. einem geladenen Agarsol reichlich A. zu, so wird den Teilchen die Hydra-

tation genommen, u. es bleibt ein lyophobes Sol. In leterem ist also nur noch ein Stabilitätsfaktor: die elektr. Doppelschicht. Ein stark lyophiles Sol kann der elektr. Ladung ganz entbehren. Jedoch sind die Änderungen der Viscosität der lyophilen Sole vielfach nicht der Änderung der Hydratation, sondern der geänderten elektr. Ladung zuzuschreiben. — Die lyophilen Kolloide sind nicht molekular- (bezw. ion-) dispers, sondern Dispersionen polymolekularer Teilchen, deren Ladung von einer Doppelschicht herrührt, die beim Eiweiß im Sinne der LANGMUIR-HARKINSschen Theorie von den polaren Gruppen der Grenzflächenmoleküle aufgebaut sind. Es wird auf die sehr große Bedeutung dieser Theorie für die Deutung der Adsorption der heterogenen Katalyse u. besonders für viele biolog. Fragen hingewiesen.

Das von einem Gelatine- oder Agarsol adsorbierte Tannin wirkt darauf wie A. dehydratisierend. Dies zeigt sich, wenn man durch Elektrolytentfernung die Koagulation verhindert, auch in der Änderung der Viscosität. (Kolloid-Ztschr. **31**. 338 bis 341. Dez. [7/10.] 1922. Utrecht.) LIESEGANG.

H. R. Kruyt und **A. E. van Arkel**, *Die Ausflockungsgeschwindigkeit des Selensols.* (Vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas **40**. 169; C. **1922**. I. 490 u. vorst. Ref.) Unabhängig von seiner Darstellungsweise ist Selensol ein typ. Suspensoid, bei dem man eine Übereinstimmung seiner Ausflockung mit der Theorie von v. SMOLUCHOWSKI erwarten sollte. Das Gebiet der schnellen Ausflockung liegt für KCl u. $BaCl_2$ bei sehr hohen Elektrolytkonzz. Dies wird auch durch Best. der Grenzflächenladung bestätigt. Die Theorie von SMOLUCHOWSKI stimmt vorzüglich in den Gebieten, in welchen die Ausflockungsgeschwindigkeit nicht viel von der Geschwindigkeit bei totaler Entladung der Teilchen verschieden ist. Dagegen treten bei niedrigerer Elektrolytkonz. starke Abweichungen auf, die im allgemeinen in einer stets langsamer werdenden Ausflockung bestehen.

Die Annahme von WESTGREN u. REITSTÖTTER (Journ. Physical Chem. **26**. 537; C. **1923**. I. 626), daß die zu obigen Verss. benutzten Sole außer den Submikronen auch Amikronen enthalten hätten, wird zurückgewiesen. Wurden nämlich einem Sol, dessen Teilchenzahl durch Auszählen bekannt war, erneut SeO_2 u. dann Hydrazin zugesetzt, so wuchsen zwar die Teilchen, ihre Zahl vergrößerte sich jedoch nicht. (Kolloid-Ztschr. **32**. 29—36. Jan. 1923. [16/9. 1922.] Utrecht, Eindhoven.) LIES.

P. Beyersdorfer, *Staubexplosionen — ein kolloidchemischer Vorgang.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **55**. 2568; C. **1922**. III. 1320.) Der schwebende oder wirbelnde Staub bildet mit der Luft ein Aerosol. Die elektr. Aufladung muß um so größer sein, um ihn als Sol zu erhalten, je spezif. schwerer der Körper ist. Da z. B. Zucker 1300 mal schwerer ist als Luft, müssen bei den Aerosolen sehr viel stärkere elektr. Kräfte im Spiel sein als bei Hydrosolen. Die Bewegung der Teilchen in der Luft steigert die elektrostat. Aufladung noch. Überschreitet diese Aufladung die Kapazität der einzelnen Teilchen, so wird sie abgegeben. Die Staubexplosionen sind also gewissermaßen Staubgewitter. (Kolloid-Ztschr. **31**. 331—33. Dez. [25/9.] 1922. Frankenthal.) LIESEGANG.

A. Gutbier, J. Huber und **P. Eckert**, *Studien über Schutzkolloide.* Fünfte Reihe: *Semen Psyllii als Schutzkolloid.* II. Mitteilung. *Über kolloides Selen.* (I. vgl. GUTBIER u. HUBER, Kolloid-Ztschr. **19**. 90; C. **1916**. II. 865.) Der Flohsamen wird mit einem mit Chlf. gesätt., auf 25 bis 100° erwärmten W. extrahiert. In diesem gelben Extrakt wird selenige Säure mittels Hydrazinhydrat bei 40° reduziert. Je nach der Konz. u. dem Grade der Red. erhält man Sole, die in der Durchsicht gelb, rot oder blaurot sind. Letztere stehen an der Grenze der Beständigkeit. Die dialyt. Reinigung der Sole muß sehr sorgfältig durchgeführt werden. Zu dem festen, reversiblen Kolloid kommt man entweder durch Eindunsten auf dem Wasserbad, über H_2SO_4 im Vakuum, oder durch Fällung mit A.

Durch wiederholte Änderung der letzteren Methode kann man Präparate mit 94% Se erhalten. (Kolloid-Ztschr. **32**. 255—62. April 1923. [21/12. 1922.] Stuttgart.) Lies.

A. Gutbier und **A. Zweigle**, *Studien über Schutzkolloide.* Zwölfte Reihe: *Gelatine als Schutzkolloid.* III. Mitteilung. *Über kolloides Platin.* (II. vgl. Gutbier u. Emslander, Kolloid-Ztschr. **31**. 33; C. **1923**. I. 488.) Aus *Pt* lassen sich beständige Sole überhaupt leicht darstellen. Hier wurde H_2PtCl_6 in einer 0,14%ig. Gelatinelsg., welche mit Chlf. haltbar gemacht worden war, mittels einer verd. Hydrazinhydratlsg. reduziert. Im günstigsten Fall wurden beim Eindunsten im Vakuum über konz. H_2SO_4 Trockenpräparate mit 55,67% Pt erhalten. Diese lieferten bei der Einwirkung von lauwarmem W. schwarze Sole, welche nur bei großer Verd. genügende Beständigkeit zeigten. (Kolloid-Ztschr. **31**. 346—47. Dez. [12/8.] 1922. Stuttgart.) Liesegang.

F.-V. v. Hahn, *Zur Kenntnis der Sulfidsole.* III. *Die Soldarstellung durch Hydrolyse.* (II. vgl. Kolloid-Ztschr. **29**. 139; C. **1922**. I. 6.) Beim Nacharbeiten der Unters. von v. Szilágyi (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **113**. 69; C. **1921**. I. 398) über Alkalistibiothiosulfate ergab sich eine neue Art der Darst. von Sulfidsolen, nämlich durch Hydrolyse. Nimmt man die Hydrolyse im Dialysator vor, so entsteht ein ziemlich stabiles Sol von Sb_2S_5 neben Alkalisulfat, SO_2 u. S. Die Reihenfolge der Stabilität, die bei dem aus dem Na-Salz hergestellten Sol am größten ist, entspricht der Reihenfolge der Flockungswerte der Alkalisalze nach H. Schulze. Die Hydrolyse von Alkaliarsenothiosulfaten führte bisher nicht zu Sulfidsolen, weil die Zersetzlichkeit der Salze zu groß ist. (Kolloid-Ztschr. **31**. 200—203. Okt. [3/8.] 1922. Hamburg.) Liesegang.

Barzillai G. Worth, *Graphische Kontrolle elektrolytischer Prozesse.* Hohe Ausbeuten sind an das Zusammenwirken verschiedener physikal. Faktoren gebunden. Vf. betrachtet eine Zelle (ohne Diaphragma) zur Gewinnung von $KClO_3$. Wird elektrolysiert, so wirken verschiedene Ionen aufeinander ein, wie Cl, K, H, OH, KOCl, HOCl, HCl. Ist ein Gleichgewicht zwischen diesen Ionen erreicht, so erfolgt eine gleichmäßige Stromwrkg.; KCl dissoziiert, $KClO_3$ wird in best. Mengen gebildet. Die Ausbeute hängt aber ab von den jeweiligen Mengen oder Konzz. der verschiedenen Ionen, die schließlich das Gleichgewicht bilden. Die Herbeiführung u. Aufrechterhaltung der geeigneten Gleichgewichtskonz. bildet das Problem. Die Zelle verliert dauernd Gase, Cl_2, H_2, Wasserdampf. Die Konz. an KCl nimmt konstant ab, die an $KClO_3$ zu. Unterss. einer Chloratanlage ergab, daß die hohen Ausbeuten hauptsächlich auf den Wechselbeziehungen zwischen 3 Faktoren beruhen: 2 chem. Faktoren (A u. B, die Konzz. von 2 Verbb. darstellen) u. die Temp. (T) als dritter Faktor. Um die besten Resultate zu erhalten, muß eine bestimmte numer. Beziehung zwischen A u. B bestehen. A war nicht direkt bestimmbar, weil A erst aus der Herbeiführung des Gleichgewichts resultiert. Dagegen war B kontrollierbar durch Zusätze. Es wurde der Zellinhalt täglich analysiert u. die erhaltenen Zahlen graph. aufgetragen. Die besten Ausbeuten wurden erzielt, wenn A groß, T fast konstant; die kleinsten Ausbeuten bei fallender u. steigender Temp. (Trans. Amer. Electr. Soc. **40**. 167—71. 1922 [3/9. 1921] New York.) Wolf.

H. M. Goodwin und **L. A. Wilson**, *Der Einfluß von Druck auf die Überspannung.* Vff. messen die Potentialdifferenz zwischen einer reversiblen H-Elektrode u. einer Kathode, auf der H_2-Bläschen gerade anfangen zu entweichen, unter bzgl. Temp., H_2-Druck u. Elektrolyten identischen Bedingungen. Die Versuchsordnung u. die Herst. von Elektroden, die reproduzierbare Resultate geben, werden eingehend beschrieben. Es wurde die Überspannung bei Drucken zwischen 1 Atm. u. wenigen cm Hg von *Cu*-, *Ni*- u. *Hg*-Elektroden, unter Anwendung einer geringen Stromdichte, nach Eintritt einer konstanten Polarisation, bestimmt. Die graph. Darstellung der Meßresultate zeigt in allen drei untersuchten Fällen, daß die Über-

spannung schnell ansteigt, wenn der Druck auf kleine Werte herabsinkt. Die erhaltenen Kurven sind Hyperbeln. Die Ergebnisse bestätigen die von MAC INNES u. ADLER (Journ. Amer. Chem. Soc. **41**. 204; C. **1919**. III. 695) aufgestellte Formel für die Beziehung zwischen Überspannung u. Druck. (Trans. Amer. Electr. Soc. **40**. 173—84. 1922. [6/8. 1921.] Mass. Inst. of Techn.) WOLF.

Ulrich R. Evans, *Passivität und Überspannung.* Wird ein Metall durch eine Fl. unter B. eines unl. Prod. angegriffen, so kann dieses entweder eine dünne, häufig unsichtbare Schutzschicht auf der Metalloberfläche bilden, oder es kann sich in der Fl. fein verteilen. Welcher Fall eintritt, hängt wahrscheinlich von den Werten der Oberflächenspannung an den Berührungsflächen Metall, Korrosionsprod., Lsg. ab. Dies kann man aus experimentellen Ergebnissen folgern, die REINDERS (Kolloid-Ztschr. **13**. 135; C. **1913**. II. 2074) beim Schütteln eines Pulvers mit zwei nicht mischbaren Fll. erhielt, sowie aus der Beobachtung von PICKERING (Journ. Chem. Soc. London **91**. 2001; C. **1908**. I. 601), daß eine unbeständige Öl-W.-Emulsion durch eine dünne Hülle von bas. Salzen, welche sich auf den Tröpfchen bildet, beständig gemacht werden kann. Dieser Vorgang scheint der Veredlung oder Passivierung der Metalle vollständig analog zu sein. Die Aktivierung passiver Metalle durch Chloride läßt sich der bekannten peptisierenden Wrkg. von Metallhydroxyden durch Metallchloride an die Seite stellen; ebenso wie die passivierende Wrkg. durch Chromate wenigstens teilweise mit der ausflockenden Wrkg. dieser Salze zusammenhängt. Die Tatsache, daß Metalle mit bas. Oxyden durch Säuren, solche mit sauren Oxyden durch Basen aktiviert werden, während jene durch Basen, diese durch Säuren in den passiven Zustand übergehen, beweist, daß die Schutzschicht eine Oxydhaut ist. Die neueren Forschungen über Legierungen u. Krystallstruktur zeigen jedoch, daß es unrichtig ist, sie als ein „dreidimensionales" Oxyd, wie es im freien Zustand bekannt ist, anzusehen; wahrscheinlich handelt es sich vielmehr um eine Schicht von O-Atomen, die aut der einen Seite an das Metall, auf der anderen an die Lsg. grenzen. Ebenso handelt es sich bei einer kathod. polarisierten Elektrode um eine Schicht von H-Kernen, die das Metall mit der Fl. verbinden derart, daß sich der H in einem Zwischenzustand zwischen dem atomaren u. dem Ionenzustand befindet. Indem er so ein Band zwischen dem Metall u. der Lsg. bildet, verkleinert er die Energie der Berührungsfläche. Die Ansicht von RIDEAL (Journ. Americ. Chem. Soc. **42**. 90; C. **1920**. I. 867), nach der die Überspannung ein Maß für die zur Desorption des Gases von der Metalloberfläche notwendige Energie ist, scheint richtig zu sein. Die von FRIEND (Journ. Chem. Soc. London **119**. 932; C. **1921**. III. 1063) entwickelte Theorie der Korrosion, nach welcher diese an die Ggw. kolloidaler, als O_2-Überträger dienender Hydroxyde gebunden ist, steht in gewisser Beziehung im geraden Gegensatz zu der vom Vf. vertretenen Ansicht. Sie vermag aber nicht die Tatsache zu erklären, daß Chromate das Mg passivieren, dessen Hydroxyd kaum als O_2-Überträger angesehen werden kann. (Trans. Faraday Soc. **18**. 1—18. Okt. [13/2.*] 1922.) BÖTTGER.

J. E. Lilienfeld, *Die Röntgenstrahlung der Kathode bei der autoelektronischen Entladung.* (Vgl. D. R. P. 356163; C. **1922**. IV. 539.) Vf. nennt die von ihm beobachtete neue Art der Hochvakuumentladung eine autoelektron., weil bei ihr die den Stromtransport besorgenden Elektronen von dem elektr. Felde selbst in Freiheit gesetzt werden, nicht durch Beheizung, Bestrahlung usw. Für die Abwesenheit von Ionisation, also den Hochvakuumcharakter der Entladung werden verschiedene Gründe angegeben. Die Entladung wird, gleiches Material der Kathode u. gutes Vakuum vorausgesetzt, allein durch die geometr. Anordnung bestimmt. Von zwei verschiedenen Metallen gibt dasjenige im autoelektron. Effekt bei niedrigerer Spannung Elektronen ab, welches im lichtelektr. Effekt bei einer größeren Wellenlänge anfängt, Elektronen abzugeben. An den lichtelektr. Effekt erinnert auch die

Temperaturunabhängigkeit der autoelektron. Entladung. Die in Bezug auf die in Rede stehende Entladung aktive Fläche der Kathode sendet eine Röntgenstrahlung aus, die erheblich weicher ist als die Strahlung der Antikathode. Während die Tatsache der Röntgenstrahlemission der Kathode fest umrissen ist, ist ihre theoret. Deutung noch zweifelhaft. Es handelt sich jedenfalls um ein Eindringen des elektr. Feldes in das Innere des Atoms. (Physikal. Ztschr. **23**. 506—11. 15/11. 1/12. Leipzig.) BYK.

D. Coster, *Neue Untersuchungen über die L-Serie der Elemente Ba bis Rb.* Ausführliche Abhandlung über die Unters., über deren wesentlichen Inhalt bereits (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **173**. 1350; C. **1922**. I. 797) berichtet wurde. In dem Referat ist in der 4. Zeile von oben Ba statt Ta zu lesen. (Archives néerland. sc. exact. et nat. [3a] **6**. 76—91. 1922. [10/12. 1921.] Lund.) BÖTTGER.

Hugo Stintzing, *Neue Hilfsmittel für die Röntgenspektroskopie.* 1. u. 2. *Eine Quecksilber-Dampfstrahlpumpe aus Stahl.* 3. *Vakuumspektrograph für das Gebiet der ultravioletten und Röntgenstrahlen.* 4. *Zerlegbare Raumgittermodelle.* Vf. hat Hilfsmittel gesucht u. erprobt, die das Arbeiten erleichtern u. die Apparatur so stabil u. zuverlässig gestalten, daß sie in der Praxis von Hilfskräften mit einfacher techn. Vorbildung u. in wissenschaftlichen Instituten von Chemikern, Mineralogen, Hüttenleuten bedient werden können. Dies wurde insbesondere dadurch erreicht, daß bis auf kleine Teile alle App. vollständig aus Metall hergestellt sind u. daß die Vakuumdichtungen nach den allgemein geltenden Dichtungsmethoden unter Vermeidung der höchst empfindlichen Präzisionsschliffe hergestellt werden können. Bei der Konstruktion der App. wurde Vf. von der Firma ARTHUR PFEIFFER in Wetzlar unterstützt. Das Prinzip der Pumpe des Vf. ist eine Kombination von Expansions- u. Kondensationswrkg. Neu ist nicht eigentlich das Prinzip, sondern der Typus, der sich aus den Eigenschaften des Metalles gegenüber Glas ausgebildet hat. Die Leistungen der Pumpe sind am zuverlässigsten durch Vergleich mit einer rotierenden Hg-Pumpe zu messen, deren Fördermenge genau kontrollierbar ist. Die absol. Leistung hängt weit weniger von der Pumpe als von der Dichtigkeit der Apparatur ab. Die Verwendungsmöglichkeit des Hochvakuumspektrographen erstreckt sich auf sichtbares Gebiet mit Glasoptik, langwelliges Ultraviolett mit Quarz- u. Flußspatoptik, kurzwelliges Ultraviolett mit Reflexionsmetalloptik, langwelliges Röntgenlicht mit Kristalloptik. Der Aufgabenkreis gliedert sich nach den einzelnen Wissensgebieten wie Physik, Chemie usw., und nach den Methoden wie die von BRAGG u. DEBYE-SCHERRER. Bei der Konstruktion des Spektrographen sollten alle diese Gebiete u. Aufgaben durch bequem ausführbare Abänderungen der Innenteile einer feststehenden Gesamteinrichtung bewältigt werden. Der ganze Spektrograph mit Lampe ist in ein äußeres Ölbad eingesetzt, das unbedingte Dichtigkeit bei höchstem Vakuum gewährleistet u. zugleich als Thermostat dient. Die zerlegbaren Raumgittermodelle sind ausschließlich aus Metall hergestellt. Als Beispiele werden Modelle von Kalkspat u. des period. Systems gegeben. (Physikal. Ztschr. **23**. 463—74. 15/11. 1/12. 1922. Gießen.) BYK.

E. Wagner und **H. Kulenkampff**, *Das kontinuierliche Röntgenspektrum.* (Physikal. Ztschr. **23**. 503—6. 15/11. 1/12. 1922. — C. **1923**. I. 718.) BYK.

L. G. Gurwitsch, *Zur Theorie der heterogenen Katalyse.* Die vom Vf. beobachtete Umwandlung von *Pinen* in *Camphen* u. andere Monoterpene unter Einw. von *Floridin* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**. 827) ist der erste in der Literatur bekannte Fall einer Isomerisation bei gewöhnlicher Temp. in heterogenem katalyt. Medium. Es gibt drei Erklärungen dieser Rk.: 1. Die Umwandlung vollzieht sich ohne B. von Zwischenprodd., 2. Pinen verbindet sich zuerst mit dem W. des Floridins zu Alkohol u. bildet dann unter Wasserabspaltung ein isomeres Terpen, 3. durch Einfluß von Floridin polymerisiert sich zuerst das Pinen unter Wärmeentw.,

die den Zerfall der Polymerisationsprodd. in einfache, dem Pinen isomere Terpene verursacht. Zur Aufklärung dieser Fragen hat Vf. die Einw. von Floridin-Terpen bei —20° untersucht, da bei dieser Temp. die Rk. sehr träge verläuft u. es möglich sein müßte, Zwischenprodd. zu isolieren. Tatsächlich entstehen hierbei verhältnismäßig große Mengen von Polymerisationsprodd. in Übereinstimmung mit Annahme 2. Bei Erhöhung des Wassergehalts des Floridins läßt sich dasselbe Resultat auch bei gewöhnlicher Temp. erzielen (Tab. 1), da hierdurch die Wrkg. des Floridins abgeschwächt wird u. die Polyterpene vor sofortigem Zerfall geschützt sind. Auch Tab. 2 illustriert den Einfluß des Wassergehalts des Floridins auf die Intensität der Rk. Hieraus folgt: 1. als erstes Einwirkungsprod. bilden sich Polyterpene, 2. das W. des Floridins beteiligt sich nicht an der Rk., 3. die Polymerisation wird hervorgerufen durch physikochem. Anziehungskräfte zwischen Pinen u. stark entwässertem Floridin. Die Polymerisation erfolgt um so leichter, je näher die Pinenmoleküle zum Floridinmolekül vordringen können. Außer W. wirken auf die Rk. verzögernd CH_3OH u. Aceton, da sie beide große Affinität zum Floridin haben u. sich um das Floridinmolekül anlagern. Fll., die sich zum Floridin passiv verhalten, sind ohne Einfluß auf die Polymerisation, wie z. B. Bzl. u. CS_2.

Tab. 1.

Gehalt des Floridins an W.	Menge des umgew. Pinen	Menge der Polyterpene
6,19%	über 99%	4,9%
8,1	67	7,1
10,0	11,2	20,1
11,83	1,2	30,0
18,2	0	—

Tab. 2.

Gehalt des Floridins an W.	Anfangstemp.	Höchsttemp. beim Vermisch. mit Pinen
6,19%	18°	184°
8,1	18,5	161
10,0	19	38
11,83	18	22
18,2	18,3	18,5

Eine katalyt. Rk. anderer Art ist die B. von H_2S bei Einw. von *„gewachsenem" Aluminiumoxyd* auf CS_2. Hier wirkt Al_2O_3 katalyt., ohne an der Rk. teilzunehmen. Ähnliche Rk. findet zwischen „gewachsenem" Al_2O_3 u. *Äthylchlorid* unter B. von HCl u. A. schon bei Zimmertemp. statt. Diese Rk. ist dadurch zu erklären, daß sich das W. an der Oberfläche des gewachsenen Al_2O_3 in stark komprimiertem sehr reaktionsfähigem Zustande befindet. Bei lufttrockenem $Al(OH)_3$ ist die Oberfläche des Al-Moleküls zu dicht von Wassermolekülen umlagert u. das Al_2O_3 kann nicht katalyt. wirken. Nur bei teilweise entwässertem Al_2O_3 werden die CS_2- oder C_2H_5Cl-Moleküle stark angezogen u. kommen dadurch in enge zur Rk. führende Berührung mit den Wassermolekülen. Bei sehr stark entwässertem Al_2O_3 ist die Einw. zwischen diesem u. W. zu groß, um ein Loslösen der Moleküle des W. zwecks Rk. mit CS_2 oder C_2H_5Cl zu ermöglichen, darum findet in diesem Falle keine Rk. statt.

Diese Vorstellung von katalyt. Wrkg. kann auch auf viele Rkk. heterogener Katalyse angewandt werden. Die IPATJEWsche Rk. der B. von *Aldehyden* aus *Alkoholen* in Ggw. von Zn erklärt Vf. im Gegensatz zu IPATJEW ohne intermediäre B. von ZnO, ebenso geht die B. von C_2H_4 aus A. in Ggw. von Al_2O_3 ohne Zwischenprodd. Da diese Rk. bei höherer Temp. auch ohne Katalysatoren erfolgen, so bedeutet dieses, daß die Schwingungsamplituden der H-Atome u. OH-Gruppen so groß sind, daß sie bei gewissen Schwingungen den Zusammenhang mit dem übrigen Molekül verlieren u. abgespalten werden u. sich zu H_2O- oder H_2-Molekülen vereinigen. Es ist anzunehmen, daß einige Katalysatoren stärker auf H-Atome, andere auf OH-Gruppen einwirken u. so Aldehyd- oder Äthylenspaltung des A. verursachen, ohne selbst Zwischenprodd. zu bilden. Diese Auffassung des Vfs. läßt sich auch auf die BREDIG-HABERsche Rk. der Zers. von H_2O_2 durch Pt, Au

u. andere Metalle anwenden. Die H_2O_2-Moleküle werden durch die kolloidalen Metallteilchen stark komprimiert u. reagieren infolgedessen untereinander:

$$2H_2O_2 = 2H_2O + O_2.$$

Bredig hat gefunden, daß die Beziehungen zwischen der Geschwindigkeit des Zerfalls von H_2O_2 von der Konz. der Lsg. annähernd durch eine Funktion ausgedrückt wird, die für monomolekulare Rkk. charakterist. ist, in verd. Lsgg. verläuft die Zers. schneller. Hieraus schloß Freundlich, daß an der Metalloberfläche Adsorption von H_2O_2 stattfindet, wodurch ihre Konz. hier langsamer abnimmt, als in der übrigen Lsg. Dieses weiter entwickelnd kommt Vf. zu seiner Auffassung. In der Isothermengleichung der Adsorption $y = K \cdot X^n$ ist n gewöhlich $= 0,5$ — die Konz. von H_2O_2 in der aktiven Sphäre des Metalls ist annähernd proportional der Quadratwurzel aus der Konz. der Lsg. Nach der Gleichung:

$$2H_2O_2 = 2H_2O + O_2,$$

einer Rk. zweiter Ordnung, ist die Zersetzungsgeschwindigkeit proportional dem Quadrate der Konz. in der Adsorptionssphäre oder annähernd proportional der H_2O_2-Konz. in der Lsg. Auch der von Bredig hervorgehobene Einfluß verschiedener „Gifte" auf die Zers. von H_2O_2 durch kolloidale Metalle macht es wahrscheinlich, daß die Adsorption bei dieser Rk. von wesentlicher Bedeutung ist. Die Verschiedenheit der Natur dieser Gifte schließt B. von Zwischenverbb. der Metalle ziemlich aus. Die Tatsache, daß J eines der stärksten Gifte für kolloidales Pt ist u. andererseits Pt der beste Katalysator für die B. von HJ aus J u. H, widerspricht gleichfalls der Bredigschen Auffassung. Nach Vf. wirken als „Gifte" alle Substanzen, die durch kolloidale Metalle stark adsorbiert werden u. dadurch die H_2O_2-Moleküle aus der Aktionssphäre des Metalls verdrängen. Die Annahme der B. von Zwischenverbb. ist auch schwer anwendbar auf Fälle, wo nicht Metalle, sondern andere Körper, wie Kohle, MgO katalyt. wirken.

Experimentelles. Einw. von Floridin auf Pinen. Es wurde gereinigtes *Pinen* verwendet, D. 0,8602; Kp. 155,2—157° — 2,8%. *Floridin* mit verschiedenem Wassergehalt wurde aus entwässertem Floridin (6,17% H_2O) durch Adsorption von verschiedenen Wassermengen erhalten. Vollständig entwässertes Floridin kann nicht verwendet werden, da bei vollständiger Entwässerung Änderung der inneren Struktur stattfindet. Zu den Verss. wurden Floridin u. Pinen stark abgekühlt vereinigt, nach ca. 3 Stdn. die Kältemischung entfernt u. mit W. versetzt. Die Monoterpene wurden durch Wasserdampf entfernt, über $CaCl_2$ getrocknet u. mittels Dephlegmator dest. (bei 157—160°). Die Polyterpene (ca. 3—4%) werden aus Rückstand durch Ä. extrahiert. — 10 g CS_2 u. 5 g gewachsenes Al_2O_3 wurden in Kolben vermischt u. ca. 18 Stdn. stehen gelassen. Durch Luftstrom wurde H_2S verdrängt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **48.** 837—56. 20/7. 1916. Petrograd.) Oehen.

C. Sandonnini, *Über die Verwendung einiger Metalle als Katalysatoren.* (I. Mitteilung.) Es wird zunächst eine ausführliche Diskussion einer Reihe von theoret. Anschauungen über die Wirkungsweise von Katalysatoren gegeben; dann werden die eigenen Verss. geschildert, deren Ziel war, festzustellen, wie sich Katalysatoren verhalten, wenn man sie gleichzeitig zwei Rkk. katalysieren läßt. Es wurden hierzu die Metalle *Pt*, *Ni*, *Cu* u. *Ag* verwendet, welche die Knallgasrk. u. die Hydrierung organ. ungesätt. Substanzen gleichzeitig katalysieren. Zunächst wurde ein Gasgemisch von 40,1% Äthylen, 39,9% H_2 u. 20% O_2 bei 100—120° über Pt-Schwarz geleitet, welch letzteres das eine Mal durch Vorbehandlung mit H_2, das andere Mal mit O_2 aktiviert war. Vorbehandlung mit H_2 erzeugt eine erhöhte Beschleunigung der Knallgasrk. Bei Anwendung von Ni bei n. Temp. ging das Äthylen unverändert über den Katalysator, u. auch die B. von W. erfolgte nur in sehr ge-

ringem Maße; bei 100° reagiert der größte Teil des Knallgases, während die Hydrierung noch immer sehr langsam geht; erst bei 225° reagiert auch das meiste Äthylen. Cu wirkt bei 100° noch nicht als Katalysator auf die Mischung ein; bei 225° erfolgte bereits B. von W., ohne daß das Äthylen in merklicher Menge reagiert. Bei der Anwendung von Ag merkt man von einer Katalyse nichts.

Mit *Phenanthren* erhält man bei Anwesenheit von Ni bei 175° ein Gasgemisch, welches 75% O_2, 10% H_2 u. 15% CO enthält; es bildet sich in geringer Menge *Hydrophenanthren*. Bei Cu besteht das ausströmende Gas fast nur aus H_2. Wird Nitrobenzol in Gasform einer Mischung von O_2 u. H_2 beigemengt, so erhält man der Hauptsache nach O_2 u. H_2 als austretende Gase bei Anwendung von Cu u. Ni; außerdem bildet sich mit Ni Anilin. Es werden hierauf die einzelnen möglichen Rkk. in den untersuchten Gemischen ausführlich diskutiert u. Schlüsse auf den Reaktionsmechanismus gezogen. (Gazz. chim. ital. 52. I. 394—408. Juni [April] 1922. Padua.) MARK.

C. Sandonnini und **A. Quaglia**, *Über die Bildung von Knallgas bei Gegenwart kolloidalen Palladiums.* (Vgl. vorst. Ref.) Es wird untersucht, wie sich kolloidales Pd als gleichzeitiger Katalysator der B. von W. aus Knallgas u. der Hydrogenisation ungesätt. Verbb. verhält. Die Herst. der kolloidalen Lsg. erfolgte nach SKITA; das Knallgas wurde auf elektrolyt. Weg erzeugt. Als Apparatur wurde die für Hydrierungen gebräuchliche verwendet. In einer Mischung von Äthylen u. Knallgas sinkt das Verhältnis $H_2 : O_2$ bei n. Temp. auf 0,55, wenn das anfängliche Verhältnis 2 : 1 betrug u. 43,9% Äthylen vorhanden waren; es findet gleichzeitige B. von Äthan u. von W. statt. Durch Veränderung der Ausgangsmischung kann man die B. von Äthan auch ganz unterdrücken (37,8% C_2H_4, 15,6% H_2, 46,6% O_2). Ähnliche Verss. wurden mit Allylalkohol angestellt u. nachgewiesen, daß beide Rkk. gleichzeitig verlaufen. Bei Nitrobenzol wird die Reduzierung zu Anilin durch die gleichzeitige B. von W. völlig unterdrückt. (Gazz. chim. ital. 52. I. 409—16. Juni [April] 1922. Padua.) MARK.

B. Anorganische Chemie.

H. M. Goodwin und **E. C. Walker**, *Die elektrolytische Oxydation von Salzsäure zu Überchlorsäure.* Vff. stellten sich die Aufgabe, $HClO_4$ direkt aus HCl zu gewinnen. Vorverss. zeigten, daß die bei der Elektrolyse von HCl gebildete Menge $HClO_4$ abhängig ist von der Elektrolysendauer, anod. Stromdichte, HCl-Konz., Temp. der Zelle, dem Anodenmaterial. Durch systemat. Abänderung dieser 5 Faktoren ergaben sich folgende Resultate: In verdd. Lsgg., 0,1-n., werden ca. 50% der ursprünglichen Säure in $HClO_4$ verwandelt, während der größte Teil der übrigen Säure als Cl_2 verloren geht. Mit zunehmender Konz. nimmt die umwandelbare Menge rasch ab bis zu 10% in $^1/_2$-n. Lsg., während der Cl_2-Verlust rasch zunimmt (angenähert 100% für Konzz. über 1-n.). Der Betrag an $HClO_3$ in der elektrolysierten Fl. steigt mit steigender Anfangskonz. Durch Erhöhung der Stromdichte um 100% (von 0,1—0,2 Ampère pro qcm) wächst der Betrag an $HClO_4$ nur mäßig (von 41,6—44%), während der Energieverbrauch schneller zunimmt (25,8—37,9 Wattstdn.). Die Erhöhung der Temp. von 20°—40° verringert die $HClO_4$-Ausbeute, erhöht die B. von $HClO_3$, während zugleich der Energieverbrauch abnimmt. Auf Grund dieser Ergebnisse wurde eine neue Zellenanordnung gewählt, deren Einzelheiten mitgeteilt werden. Ein aus gehämmertem Ag bestehender Trog dient als Kathode. Als geeigneter Schutzüberzug gegen die Cl_2-Einw. außerhalb der Zelle erwies sich eine Lsg. von Bakelit in Amylacetat, die aufgetragen nicht über 150° getrocknet wurde. Das Anodenmaterial besteht aus Platinblech. Mit dieser Zelle wurden in 24 Stdn. 800 g 60% Säure mit 28,800 Wattstdn. erhalten. Mit der erhaltenen Säure wurden die *Perchlorate* folgender Metalle hergestellt

Sr, Zn, Cu, Mn, Ni, Co, Fe (zwei- u. dreiwertiges), *Sn, Bi, Au, Be, U.* Diese Salze sind alle ll. in W. u. sind mit Ausnahme der Ferro-, Ni-, Co- u. Zn-Salze ausgesprochen hygroskop. (Trans. Amer. Electr. Soc. **40.** 157—65. 1922. [15/9. 1921] Mass. Inst. of Techn.) Wolf.

Eugène Decarrière, *Über die katalytische Oxydation des Ammoniaks durch die Luft bei der Berührung mit Platin.* Der komplizierte, in der Abhandlung skizzierte App. gestattete innerhalb eines hinreichend weiten Temperaturintervalls den Verbrauch des gasförmigen Gemisches u. seinen Gehalt an NH_3, N_2 u. O_2 zu verändern u. die Ausbeute an den Prodd. der Oxydation in den einzelnen Fällen zu bestimmen. Dabei konnte die Dauer der Berührung des Gasgemisches mit dem Katalysator außerordentlich kurz gemacht werden. Das Pt wurde in verschiedenen Formen (als zerknittertes oder gewelltes Blech, als Drahtnetz oder als Schwamm) angewendet, u. für jeden dieser Katalysatoren wurde ein Optimumintervall der Temp. u. des Gehaltes des Gasgemisches an NH_3 festgestellt. Die Katalysatoren werden um so schneller unbrauchbar, je mehr Verunreinigungen dem NH_3 beigemischt sind. Besonders schädlich sind C_2H_2, PH_3 u. H_2S, die dem aus $CaCN_2$ dargestellten NH_3 immer beigemischt sind. Ihre Wrkg. wird im einzelnen untersucht, wobei sich ergibt, daß beim C_2H_2 anfangs eine Steigerung der Ausbeute eintritt, während sie sich bei Ggw. der beiden anderen Gase sogleich verschlechtert. Am giftigsten wirkt PH_3. C_2H_2 bewirkt ein Altern des Katalysators, wodurch ebenfalls schließlich die Ausbeute herabgedrückt wird. Wendet man die Gase in dem Mengenverhältnis an, in dem sie dem techn. NH_3 beigemischt sind, so vermindert der H_2S in wirksamer Weise das Altern des Katalysators durch die Ggw. des C_2H_2 u. den schädlichen Einfluß des PH_3 auf die Ausbeute. (Ann. de Chimie [9] **18.** 312—88. Nov./Dez. [20/12.] 1922.) Böttger.

Hamilton P. Cady, Howard M. Elsey und **Emily V. Berger,** *Die Löslichkeit des Heliums in Wasser.* Reines He wurde in sorgfältig ausgekochtem W. bei 2, 10, 25 u. 30° gel. Der Bunsensche Absorptionskoeffizient ($\times 10^5$) bei diesen Tempp. ist bezw. 937, 895, 860 u. 817, er nimmt also mit steigender Temp. regelmäßig ab u. geht nicht durch ein Minimum. Die Zahlen, welche die Mittelwerte aus 2, im letzten Falle aus 4 Bestst. darstellen, sind sämtlich kleiner als die von früheren Beobachtern erhaltenen mit Ausnahme des von Ramsay, Travers u. Collins ermittelten, für 20° geltenden Wertes. (Journ. Americ. Chem. Soc. **44.** 1456—61. Juli [30/3.] 1922. Lawrence [Kansas].) Böttger.

A. M. Williams, *Die Wirkung des Mediums, in dem sich ein Teilchen bewegt, auf die scheinbare Größe seines Radius.* Vf. weist auf die Notwendigkeit hin, bei der Anwendung der Stokesschen Formel zur Berechnung des Radius eines in einer Fl. sich bewegenden Teilchens die Adsorption an dessen Oberfläche zu berücksichtigen, u. findet als oberen Grenzwert der Dicke der Wasserhaut auf der Oberfläche eines im W. befindlichen *Holzkohleteilchens* den Wert 13×10^{-6} cm. (Trans. Faraday Soc. **18.** 53—56. Okt. 1922.) Böttger.

U. Sborgi und **A. G. Nasini,** *Über die Reaktion zwischen Bornitrid und verschiedenen Metalloxyden unter Bildung von NO.* Vff. geben zunächst eine histor. Übersicht über die bisherigen Arbeiten über BN. Sie verwendeten für ihre Unterss. vier verschiedene Präparate, eines von Kahlbaum; zwei, welche sie nach der Methode von Möser u. Eidmann (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35.** 535; C. **1902.** I. 623) hergestellt hatten, u. eines, das aus Bor u. NH_3 dargestellt war. Die letztere Herstellungsart wird näher beschrieben, weil gefunden wurde, daß im Gegensatz zu den Angaben von Wöhler u. St. Claire Deville (Ann. Chim. et Phys. [3] **52.** 63 [1858]) die günstigste Reaktionsgeschwindigkeit etwa bei 1400° liegt. Man erhält aber auch auf diese Weise keine reinen Präparate, sondern nur solche von 77,70%. Die Analyse der erhaltenen Körper wurde auf 2 Weisen durchgeführt.

Erstens durch Zers. mit Hilfe von NaOH, wobei sich NH_3 bildet, welches titriert wird, u. zweitens mit HCl in geschlossenem Rohr bei 200°. Hierbei bildet sich NH_4Cl u. Borsäure. Die Präparate wurden dann in einem Porzellanschiffchen mit den verschiedenen Oxyden gemischt u. im Rohr erhitzt. Die durch die Oxydation von BN entstehenden nitrosen Gase wurden in der gebräuchlichen Weise analysiert. Dabei wurden die folgenden Reaktionsverläufe festgestellt:

$$2BN + 10CuO = B_2O_3 + 5Cu_2O + 2NO, \quad 2BN + 5PbO = C_2O_3 + 5Pb + 2NO,$$
$$2BN + 5HgO = B_2O_3 + 5Hg + 2NO, \quad 2BN + 5CdO = B_2O_3 + 5Cd + 2NO,$$
$$6BN + 5As_2O_3 = 3B_2O_3 + 10As + 6NO, \quad 6BN + 5Sb_2O_3 = 3B_2O_3 + 10Sb + 6NO,$$
$$6BN + 5Bi_2O_3 = 3B_2O_3 + 10Bi + 6NO, \quad 4BN + 5SnO_2 = 2B_2O_3 + 5Sn + 4NO,$$
$$2BN + 5Fe_2O_3 = B_2O_3 + 10FeO + 2NO, \quad 2BN + 5Fe_3O_4 = B_2O_3 + 15FeO + 2NO,$$
$$2BN + 5Ni_2O_3 = B_2O_3 + 10NiO + 2NO, \quad 2BN + 5MnO_2 = B_2O_3 + 5MnO + 2NO,$$
$$2BN + 5Mn_3O_4 = B_2O_3 + 15MnO + 2NO.$$

Bei diesen Verss. verhielten sich die Präparate verschiedener Provenienz sehr verschieden, u. es zeigte sich, daß durch längeres Aufheben das BN an Reaktionsfähigkeit viel einbüßt. (Gazz. chim. ital. **52.** I. 369—87. Juni [April] 1922. Pisa.) MA.

Zay Jeffries und **R. S. Archer**, *Die Amorphmetallhypothese.* Die von BEILBY (Journ. Inst. Metals **1911.** Nr. 2. 5) zuerst ausgesprochene, von ROSENHAIN u. EWEN (Journ. Inst. Metals **1912.** Nr. 2. 149) erweiterte Hypothese, daß gewisse Eigenschaften der Metalle stark beeinflußt werden durch die amorphe M., welche die Krystallite verkittet, wird krit. besprochen u. in ihren Forderungen mit den Ergebnissen neuerer Unterss. verglichen. Es ergibt sich, daß sie für die Praxis von großem Nutzen ist, u. daß Erscheinungen bei der Formänderung u. Festigkeitseigenschaften der Metalle von ähnlicher Art wie bei amorphen glasigen MM. sind. Plast. Formänderung unter der Rekrystallisationstemp. erzeugt neue Mengen amorphen Metalls an den Rändern der ursprünglichen Krystallkörner. Bei sehr weitgehender Kaltbearbeitung bleibt das Metall noch überwiegend krystallin., wenn es auch mehr amorphe M. als nach dem Anlassen aufweist, so daß die Hypothese mehr qualitativer als quantitativer Natur ist. Die durch Kaltbearbeitung erzielte Härtung kann ohne die Annahme der B. amorpher glasartiger M. an allen inneren Gleitflächen erklärt werden. Ähnliches gilt für andere Gleitflächen, an denen die Kohäsion größer werden kann als in dem Krystall, dessen Gestalt nicht geändert ist. Hier genügt die Annahme einer örtlichen Strukturstörung. Während Verschiebungen an einer Fläche, wenn sie einmal eingeleitet sind, tatsächlich immer weiter gehen, bis die Gestaltänderung am größten geworden ist, würde die Amorphmetalltheorie nur **eine** Verschiebung an ein u. derselben Fläche zulassen. (Chem. Metallurg. Engineering **25.** 697—704. 12/10. 1921.) PETERS.

W. L. Badger, *Eigenschaften von Salzlösungen.* Vf. stellt in Schaubildern dar: die Kpp. gesätt. NaCl-Lsgg. verglichen mit der Temp. sd. W. bei verschiedenen Drucken, ferner die Kpp. ungesätt. NaCl-Lsgg., sowie die Löslichkeit, D. u. spezif. Wärme gesätt. NaCl-Lsgg. (Chem. Metallurg. Engineering **27.** 932—33. 8/11. 1922. Ann Arbor [Mich.].) RÜHLE.

M. v. Glasenapp, *Über kolloide Calciumhydroxyde.* (Vgl. Zement **11.** 446. 489; C. **1923.** II. 179. 462.) Ein Mergeldolomit wurde bei 720—780° so weit gebrannt, daß $MgCO_3$ vollständig, $CaCO_3$ etwa zur Hälfte zersetzt u. SiO_2 etwa zur Hälfte in sogenannte l. SiO_2 umgewandelt war. B. von Ca-Silicaten u. Aluminaten, wie beim Portlandzement, erfolgte nicht wegen ungenügender Temp. CaO, MgO, Al_2O_3 u. SiO_2 waren im freien Zustand. Bei 12-std. Wrkg. von W. auf den feingepulverten Zement konnte die Entstehung von „primärem" kolloidem $Ca(OH)_2$ u. Mk. beobachtet werden. Es sind kleine Tröpfchen, die allmählich anwachsen, u. anscheinend unter Austritt von W. in die Tröpfchen des „sekundären" kolloiden $Ca(OH)_2$ übergehen. Beide Kolloide sind opt. isotrop, aber stark lichtbrechend. Allmählich geht das sekundäre

in die stabilere Phase: das krystallisierte $Ca(OH)_2$ über. Nur zuweilen hält es sich infolge Krystallisationsverzögerung monatelang im kolloiden Zustand. (Kolloid-Ztschr. **31.** 195—96. Okt. [31/7.] 1922. Riga.) Liesegang.

Hubert Thomas Stanley Britton, *Die Abscheidung von Berylliumoxyd aus Beryll.* Dieses Mineral hat die Formel $3BeO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$; es enthält etwa 13,5% BeO. Die Trennung des BeO von Al_2O_3 nach Abscheidung der SiO_2, sei es durch Behandlung mit HF oder durch Eindampfen der Lsg. der Schmelze des Berylls mit KOH u. vorsichtiges Erhitzen des Trockenrückstandes auf dem Sandbade, erfolgt durch Auskrystallisieren der Al_2O_3 als Kalialaun, wobei der größere Teil der Al_2O_3 abgeschieden wird. Aus der Mutterlauge scheidet man *BeO* ab durch Zugabe konz. NaOH, bis der letzte Tropfen die gefällten Hydroxyde wieder löst, Verd. mit W. u. Kochen während 40 Minuten. Es scheidet sich $Be(OH)_2$ in krystallin. Form ab. Wegen der Abscheidung geringer Mengen FeO u. Al_2O_3 daraus vgl. Vf., Analyst **47.** 50 (C. **1922.** II. 977). Die Löslichkeitsverhältnisse werden an Hand eines Schaubildes eingehend erörtert. (Vgl. Britton, Journ. Chem. Soc. London **119.** 1967; C. **1922.** III. 331, u. Britton u. Allmand, Journ. Chem. Soc. London **119.** 1463; C. **1922.** I. 116.) (Journ. Soc. Chem. Ind. **41.** T. 349—52. 30/11. 1922. London.) Rühle.

Hiroshi Imai, *Über das Gleichgewichtsdiagramm des Kupfer-Zinksystems.* Das System, mittels elektr. Widerstandsmessungen aufgestellt, stimmt beinahe mit dem nach Shepherd u. Tafel überein. Bzgl. Transformation des β-Bestandteiles hat Vf. ein negatives Resultat für eine eutekt. Trennung oder eine allotrop. Änderung bekommen. Die Änderung ist von derselben Art wie die A_2-Transformation bei Fe. Der γ-Bestandteil hat auch eine Transformation bei 480° u. auch eine andere bei 260° von derselben Natur wie die in dem β-Bestandteil. Bei 530° dissoziiert der δ-Bestandteil in ein eutekt. Gemisch. (The Science reports of the Tôhoku imp. univ. [I] **11.** 313—32. November 1922.) Wilke.

W. Fraenkel und **K. Snipischski**, *Zur Kenntnis des Gleichgewichts bei der Reduktion von Zinndioxyd durch Kohlenmonoxyd.* Die Verss. ergaben, daß das Gleichgewicht $SnO_2 + 2\,CO \rightleftharpoons Sn + 2\,CO_2$ von beiden Seiten her erreichbar u. von der Menge u. Zus. des Bodenkörpers unabhängig ist. Vorverss. zeigten, daß die B. von CO_2 bei etwa 600° beginnt. Die Oxydation durch CO_2 ließ sich an Sn-Metall nicht durchführen, da das geschmolzene Sn durch eine graue Haut vor weiterer Einw. geschützt wurde; dagegen konnte das in den ersten Verss. reduzierte Prod. wieder zu SnO_2 oxydiert werden. Das Gleichgewicht schien zwischen 800 u. 900° bei 20% CO u. 80° CO_2 zu liegen. — Die Red. der SnO_2 kann entweder direkt oder über SnO erfolgen. Zur *Darst. des SnO* wurde in Abänderung eines Verf. von Ditte (Ann. de Chimie et de Physique **27.** 162 [1882]) $SnCl_2$ in konz. HCl gel., mit Na_2CO_3-Lsg. bis zur alkal. Rk. gegen Phenolphthalein versetzt u. gekocht; blaues, metallglänzendes Pulver, mkr. Würfel. Da SnO bei etwa 510—530° nach der Gleichung $2\,SnO = Sn + SnO_2$ zerfällt, scheidet SnO als Bodenphase aus. Zur exakten Feststellung des Gleichgewichts diente der in Fig. 9 abgebildete App. In einem schräg gestellten Lorenzofen befanden sich 3 Hartporzellanrohre; ein T-Stück aus Capillarglas mit zwei Hähnen wurde mittels eines Korkstopfens in die Mündung des Porzellanrohres eingeführt (Fig. 10). In ein das Porzellanrohr umschließendes, unten mit Isolierband gedichtetes Glasrohr wurde eine M. aus Bienenwachs u. Kolophonium zur Dichtung gegossen. Die Dichtungen wurden durch befeuchtetes Filtrierpapier gekühlt. Der eine Schenkel des T-Rohrs war mittels Schlauch u. Hg-Dichtung mit einem Manometer verbunden. Als Bodenkörper wurde das Reduktionsprod. verwandt. Da das über W. aufbewahrte CO lufthaltig war, wurde es direkt dem Entwicklungsapp. über Natronkalk u. $CaCl_2$ entnommen. Das Gas wurde zur Analyse mit einer Pipette mit Hg als Sperrfl. entnommen; die

BUNTE-Bürette war mit Hg gefüllt, die obersten 0,2 mm mit mit CO_2 gesätt. W. — Die Konstanz des Druckes während des Verss. zeigt, daß die Rk. $2CO = CO_2 + C$ nicht eintritt. Die Ergebnisse der Best. der Reaktionsgeschwindigkeit sind in einer Tabelle u. Kurven wiedergegeben. Die Berechnung der Reaktionswärme aus den Bildungswärmen der einzelnen Stoffe führt zu unsicheren Werten. Das Vorzeichen

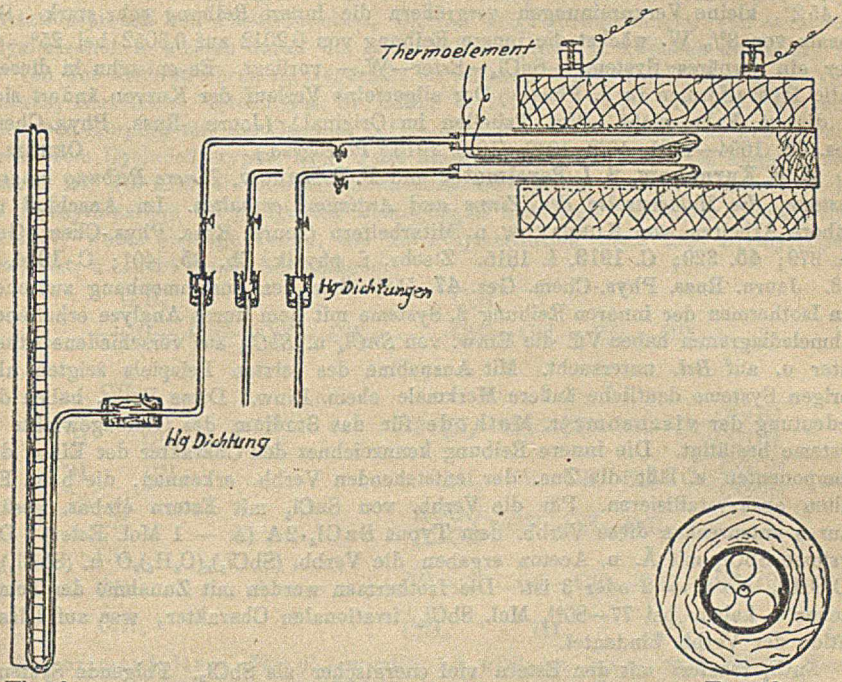


Fig. 9. Fig. 10.

steht mit den Ergebnissen der Verss. im Einklang. Bei der Anwendung der Näherungsgleichung wurden für das Gleichgewicht abweichende Werte erhalten. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **125**. 235—51. 18/12. [22/8.] 1922. Frankfurt a. M., Univ.) JUNG.

D. Organische Chemie.

P. Petrenko-Kritschenko, *Über Tautomerie von Ketonen.* Vf. berichtigt einige Irrtümer einer Abhandlung von G. POWARININ (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**. 2086 [1915]) u. führt aus, daß HANTZSCH, im Gegensatz zur Behauptung von POWARININ, nie die Theorie der Tautomerie aller Ketone verteidigt hat. Ebenso irrtümlich ist die Behauptung, daß die Hypothese des Vf. über den Einfluß des Richtungswinkels der Affinität auf die Aktivität der Carbonylgruppe in Einklang mit den Anschauungen von MENSCHUTKIN sei. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **48**. 993—94. 20/7. [24/3.] 1916. Odessa, Chem. Lab. der Univ.) OEHRN.

N. S. Kurnakow und **N. N. Beketow**, *Innere Reibung des Systems Zinnchlorid-Propionsäureäthylester.* Im Anschluß an eine frühere Arbeit (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**. 492) haben Vff. die Einw. von $SnCl_4$ auf *Propionsäureäthylester* untersucht u. die entstehende Verb. viscosimetr. bestimmt. Es hat sich herausgestellt, daß der Propionsäureäthylester eine Mittelstellung zwischen den entsprechenden Estern der niederen u. höheren Säuren einnimmt. Die Viscositätsisotherme ist eine kontinuierliche Linie mit deutlichem Maximum bei 35% Mol.

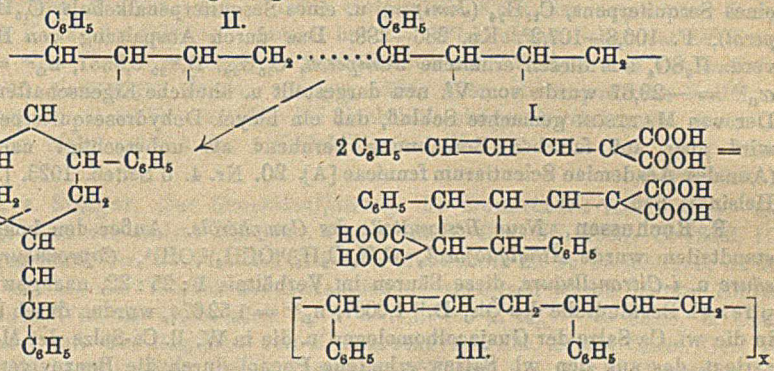
$SnCl_4$. Im Vergleich mit den Äthylestern der Ameisen- u. Essigsäure ist der Wert der Maximalviscosität etwas herabgedrückt u. nähert sich dem Werte für die n-Buttersäure. Die geringe Abweichung vom theoret. Werte (33,3% $SnCl_4$ für $SnCl_4 \cdot 2C_2H_5 \cdot COO \cdot C_2H_5$) deutet auf geringe Dissoziation der Verb. in der fl. Phase. Bei Abkühlen der Lsg. scheidet sich eine feste Verb. der Zus. $SnCl_4 \cdot 2A$ (A = Ester), F. 45,2°, kleine Verunreinungen vergrößern die innere Reibung sehr stark. Bei Zusatz von 8% W. wächst die innere Reibung von 0,2012 auf 0,3052 bei 25°, da hier ein ternäres System —$SnCl_4$—Ester—W.— vorliegt. Es entstehn in diesem Falle Hydratformen in fl. Phase. Der allgemeine Verlauf der Kurven ändert sich in diesem Falle nicht. (Vgl. Tabellen im Original.) (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **48**. 1694—1701. 18/2. 1917. [19/8. 1915.] Petrograd.) Oehrn.

N. S. Kurnakow, S. I. Perelmuter und F. P. Kanow, *Innere Reibung binärer Systeme, die Halogensalze des Zinns und Antimons enthalten.* Im Anschluß an frühere Arbeiten von Kurnakow u. Mitarbeitern (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **44**. 379; **45**. 329; C. **1913**. I. 1815. Ztschr. f. physik. Ch. **85**. 401; C. **1914**. I. 213. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**. 558) über den Zusammenhang zwischen den Isothermen der inneren Reibung fl. Systeme mit dem durch Analyse erhaltenen Schmelzdiagramm haben Vff. die Einw. von *$SnCl_4$* u. *$SbCl_3$* auf verschiedene Äther, Ester u. auf *Bzl.* untersucht. Mit Ausnahme des letzten Beispiels zeigten alle übrigen Systeme deutliche äußere Merkmale chem. Einw. Diese Verss. haben die Bedeutung der viscosometr. Methode für das Studium des Gleichgewichts fl. Systeme bestätigt. Die innere Reibung kennzeichnet den Charakter der Einw. der Komponenten u. läßt die Zus. der entstehenden Verbb. erkennen, die beim Erkalten auskrystallisieren. Für die Verbb. von $SnCl_4$ mit Estern einbas. gesätt. Säuren entsprechen diese Verbb. dem Typus $SnCl_4 \cdot 2A$ (A — 1 Mol. Ester). Die Systeme $SbCl_3$ mit Ä. u. Aceton ergaben die Verbb. $(SbCl_3)_n(C_2H_5)_2O$ u. $(SbCl_3)_n \cdot CO(CH_3)_2$, wo n = 2 oder 3 ist. Die Isothermen werden mit Zunahme der Temp. flacher u. haben bei 77—80% Mol. $SbCl_3$ irrationalen Charakter, was auf Dissoziation der Verbb. hindeutet.

$SnCl_4$ reagiert mit den Estern viel energischer als $SbCl_3$. Folgende Systeme wurden untersucht: *$SnCl_4$* mit *Ameisen-*, *Essig-* u. *n-Buttersäureäthylester*, *Ameisensäurepropylester*, *n-Buttersäuremethylester*, *Benzoesäureäthylester* u. mit *Bzl.* Mit Zunahme des Mol.-Gew. nimmt der Wärmeeffekt der Einw. ab, was auf dem Diagramm der inneren Reibung durch Abnehmen des Viscositätsmaximums gekennzeichnet ist. Experimentell haben Vff. festgestellt, daß der Ersatz der Äthylgruppe durch Propyl- oder Methylgruppen wenig die innere Reibung beeinflußt. Die Viscositätsisothermen (25—75°) u. die Temperaturkoeffizienten für fl. Systeme von $SnCl_4$ mit Ameisen-, Essig-, n-Butter- u. Benzoesäureestern sind kontinuierliche Kurven mit deutlichem Maximum bei 33,3% Mol. $SnCl_4$. Die Maxima der Isothermen für Butter- u. Benzoesäure sind flacher u. zeigen Verschiebung nach der Seite des $SnCl_4$, was auf stärkere Dissoziation der Verbb. $SnCl_4 \cdot 2A$ in fl. Phase deutet. Für Benzoesäure wurde ein Temperaturmaximum der Schmelzkurve gefunden, die außer der n. Verb. noch auf Zus. $SnCl_4 \cdot C_6H_5 \cdot COOC_2H_5$ hindeutet, ähnlich den Systemen $SnCl_4$ mit W. u. A., wo gleichfalls die Abscheidung mehrerer fester Phasen beobachtet wurde. Die aus dem Diagramm der inneren Reibung gefundene Zus. wird durch die Analyse bestätigt. Das System $SnCl_4$-Bzl. unterscheidet sich von den übrigen. Bei Zusammengehen beider Komponenten findet keine Erwärmung, sondern eine Abkühlung statt. Für die untersuchten Tempp. 25° u. 70° sind die Isothermenkurven mit sehr geringer Krümmung, was nicht auf das Vorhandensein einer chem. Verb. deutet, sondern nur auf Dissoziation der einen Komponente ($SnCl_4$) im Lösungsm. Hieraus folgt, daß der aktive Faktor, der die B. von chem. Verbb. kennzeichnet, in den untersuchten Systemen Sauerstoff ist. Zahlreiche Tabellen u. Diagramme

erläutern die Ausführungen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **48**. 1658—93. 18/2. 1917. Petrograd.) OEHRN.

S. W. Lebedew und **A. A. Iwanow**, *Untersuchungen aus dem Gebiet der Polymerisationen. Die Polymerisation von Phenyl-1-butadien-1,3.* (8. Mitteilung.) (Vgl. LEBEDEW, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **45**. 1249; C. **1914**. I. 1402.) Der Polymerisationsprozeß von *Phenylbutadien*, $C_{10}H_{10}$, zeigt Abweichungen von analogen Polymerisationen erstens durch die große Schnelligkeit, u. zweitens durch die B. nur von der dimeren Form, im Gegensatz zu anderen Verbb. des Divinyltypus (vgl. KLAGES, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 2301; C. **1904**. II. 214). Bei der Polymerisation von Körpern mit der Gruppe: $C_6H_5—CH=C—$ im Lichte bildern sich dimere Verbb. vom Cyclobutantypus, auch wenn diese Gruppe ein Teil eines konjugierten Systems ist, wie z. B. die *Cinnamylidenmalonsäure* (I.). Es ist sehr wahrscheinlich, daß Phenylbutadien bei geeigneten Bedingungen sich nach demselben Typus polymerisiert, wobei niedrige Temp., die die Polymerisation nach dem Divinyltypus herabsetzt, u. Licht dieses begünstigen.



Experimentelles. *Phenyl-1-butadien-1,3* wird am besten nach HEIDE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 2101; C. **1904**. I. 104) dargestellt, $Kp._{12}$ 85—86°. Bei Dest. findet nur geringe Polymerisation statt, Zusatz von Na erhöht dieselbe stark. STOBBE u. REUSS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 3496; C. **1913**. I. 258) haben durch Lichtbrechung bestimmt, daß sich in $1^1/_2$ Monaten im Dunkeln 12,13% des Phenylbutadien polymerisiert, im Lichte 73—74%, doch haben sie die B. eines hochmolekularen Polymerisationsprod. nicht berücksichtigt, weshalb ihre Angaben ungenau sind. Vff. haben beobachtet, daß sich bei 150° im Dunkeln ca. 57% polymerisieren. Im Licht bildet sich bei Zimmertemp. wahrscheinlich noch mehr polymerisiertes Prod. Vff. haben hierbei die B. von zwei verschiedenen Polymerisationsformen beobachtet — einer *löslichen* u. einer *unlöslichen*; die erste bildet sich bei höherer Temp., die zweite bei gewöhnlicher. Weder die Formel von RIEBER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 2272; C. **1904**. II. 217), noch die von DOEBNER u. STAUDINGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 4326; C. **1904**. II. 452) konnten Vff. bestätigen. Es bildet sich ein monocycl. KW-stoff mit zwei Doppelbindungen, da er 2 Mol. H u. 2 Mol. O_3 addiert, der wohl nach Schema II. entsteht. — *Phenyl-1-styryl-3-cyclohexan*, $C_{20}H_{20}$, zähe Fl. $Kp._{3,5}$ 191—192°. Gleichzeitig bilden sich geringe Mengen eines zweiten Dimeren. $Kp._5$ 197—196,5°. D. 1,0332. $n_C^{20,0}$ = 1,59918; $n_D^{20,0}$ = 1,60570; $n_F^{20,0}$ = 1,62346. Bei der Oxydation bildet sich in Übereinstimmung mit RIEBER *α-Phenyl-γ-carboxyadipinsäure*, $C_{13}H_{14}O_6$ (nicht $C_{13}H_{12}O_6$). Durch Hydrogenisierung in alkoh. Lsg. in Ggw. von Pt-Schwamm wurde ein *Tetrahydrodimeres*, $C_{20}H_{24}$, erhalten. $Kp._{11}$ 205—206°; D. 1,0004; n_C^{20} = 1,55324; n_D = 1,55787; n_F = 1,56936; n_G = 1,57944. — Darst. von *Perhydrophenyl-1-styryl-3-cyclohexan-5.*

Es wurde in essigsaurer Lsg. in Ggw. von Pt-Schwamm hydrogenisiert. Nach Addition von 2 H-Atomen wurde starke Abnahme der Rk.-Geschwindigkeit beobachtet. Zähe Fl. Kp.$_{8,5}$ 192°. D. 0,9257. n_C = 1,49708; n_D = 1,49963; n_F = 1,50573; n_G = 1,46170. Ozonisierung lieferte nach Zers. mit W. nur Benzaldehyd. Die B. des in Chlf.-Lsg. erhaltenen *Diozonids*, $C_{20}H_{20}O_6$, weißes Pulver, beweist das Vorhandensein von zwei Doppelbindungen. — Oxydation des Dimeren mit $KMnO_4$ nach RIEBER ergab: Spuren von *Benzaldehyd*, *Benzoesäure* u. *α-Phenyl-γ-carboxyadipinsäure*, $C_{13}H_{14}O_6$. F. 180—185°, l. in A., Aceton, h. W., unl. in Bzl., Chlf., CS_2. Beim Erhitzen entsteht das Anhydrid, F. 112° (aus Bzl.). — Bei der Polymerisation des Phenylbutadiens bilden sich geringe Mengen (ca. 5% bei 150°) eines *hochmolekularen Polymeren*, $(C_{10}H_{10})_X$ (III.). — Bildet mit Ozon ein *Ozonid*. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **48**. 997—1008. 20/7. 1916. Petrograd.) OEHRN.

S. V. Hintikka, *Bestandteile des Wacholderbeerenöls*. Die von MATTSON (Bidrag till kännedom of Finlands natur och folk-finska Vetenskaps-Societeten, H. 72. Nr. 11. 1913) gemachte Unters. von finnländ. Wacholderbeeröl ergab die Ggw. eines Sesquiterpens, $C_{15}H_{24}$ (*Junipen*), u. eines Sesquiterpenalkohols, $C_{15}H_{24}O$ (*Juniperol*), F. 106,8—107,2°, Kp. 286—288. Das durch Abspaltung von H_2O mittels verd. H_2SO_4 aus diesen erhaltene *Juniperen*, $C_{15}H_{22}$, $D.^{20}_{20}$ 0,9331, n_D^{20} = 1,50233, α_D^{20} = —29,87 wurde vom Vf. neu dargestellt u. ähnliche Eigenschaften ermittelt. Der von MATTSON gemachte Schluß, daß ein bicycl. Dehydrosesquiterpen vorliege, wird aber auf falscher Berechnung beruhend als unberechtigt nachgewiesen. (Annales Academiae Scientiarum fennicae [A]. **20**. Nr. 4. 6 Seiten. 1923. [Nov. 1922.] Helsinki; Sep. v. Vf.) HESSE.

F. Rochussen, *Neue Bestandteile des Campheröls*. Außer den bekannten Bestandteilen wurde *Äthylguajacol*, $C_6H_3(C_2H_5)^1(OCH_3)^3(OH)^4$, *Capronsäure*, *Caprylsäure* u. *i-Citronellsäure*, diese Säuren im Verhältnis 1 : 25 : 22, nachgewiesen. Die phenol. Bestandteile des Öls, $D.^{15}$ 1,0067, n_D^{15} = 1,52674, wurden durch Überführen in die wl. Ca-Salze der Guajacolhomologen u. die in W. ll. Ca-Salze der Monophenole zerlegt, das aus den wl. Salzen erhaltene Phenol durch die Benzoylverb., F. 59°, u. Verseifen derselben weiter gereinigt u. durch Kalischmelze in Protocatechusäure verwandelt u. dadurch identifiziert.

Die Säuren des Öls wurden durch Umwandeln in die Ester, Fraktionieren des Estergemisches u. Wiederverseifen zerlegt. Die höchstsd. Säure $C_{10}H_{18}O_2$ war ungesätt.; sie gab mit verd. H_2SO_4 gekocht ein *Lacton*, $C_{10}H_{18}O_2$, Kp.$_{4,5}$ 102—103°, beim Kochen mit 10%ig. NaOH nach FITTIG (LIEBIGS Ann. **283**. 50) wurde keine Oxysäure gebildet u. auch keine Umlagerung erzielt. Bei der Oxydation mit HNO_3 entstand eine Säure mit 7 C-Atomen, mit Dichromatmischung β-Methyladipinsäure, mit $KMnO_4$ β-Oxy-β-methyladipinsäure, bei der Kalischmelze β-Methylcapronsäure. Der Äthylester der Säure gab nach BOUVEAULT u. BLANC (D. R. P. 164294; C. **1905**. II. 1700) reduziert Citronellol. Auch die spektrochem. Unters. ergab die Identität mit *i-Citronellsäure*.

In den niedriger sd. Anteilen der Fraktionierung der Säureester wurde neben der bereits früher (Bericht von SCHIMMEL & Co., Okt. **1902**. S. 21) nachgewiesenen Caprylsäure noch *n-Capronsäure* isoliert; deren Amid den F. 99—100° zeigte. Die im Cocolsöl enthaltene Capronsäure ist wie die aus Campheröl isolierte die normale Säure u. nicht Isobutylessigsäure, wie durch Überführen in Methylamylketon bewiesen wurde. (Journ. f. prakt. Ch. **105**. 120—36. [17/8. 1922.] Miltitz, SCHIMMEL & Co.) HESSE.

A. R. Penfold, *Die Stellung der Doppelbindung im Piperiton*. II. (I. vgl. Perfumery Essent. Oil Record **13**. 19; C. **1922**. I. 860.) Die Angaben von SIMONSEN (Journ. Chem. Soc. London **119**. 1644; C. **1922**. I. 579) über die Eigenschaften des Oxims u. Semicarbazons werden im Gegensatz zu den von READ u.

SMITH (Journ. Chem. Soc. London **119**. 779; C. **1921**. III. 732) bestätigt. Bei der Oxydation von Piperiton mit $KMnO_4$ werden in alkal. Lsg. dieselben Säuren erhalten, wie in neutraler Lsg., Diosphenol nur bei letzterer. Außerdem wurden hierbei aus 104 g Piperiton 8 g α-Oxy-α-methyl-α-isopropyladipinsäure u. ca. 65 g α-Isopropyl-γ-acetylbuttersäure, $Kp._{12}$ 175—177°, n_D^{22} = 1,4521, gewonnen. Semicarbazon, F. 158°. Die in Teil I. (l. c.) angenommene Konst. des Piperitons ist damit bewiesen. — Das *Piperitonhydroxylaminoxim* wird in quantitativer Ausbeute beim Stehenlassen einer Lsg. von 5 g Piperiton, 25 ccm A., 5 g Hydroxylaminchlorhydrat in 5 ccm H_2O u. 5 g KOH in 5 ccm H_2O über Nacht in der Kälte gewonnen. (Perfumery Essent. Oil Record **13**. 322—24. Sept. [7/7.*] 1922.) HESSE.

S. Akamatsu, *Die Wirkung der Anionen, insbesondere der Hydroxylionen auf den Kolloidzustand des Nachtblaus.* TRAUBE (vgl. Kolloidchem. Beihefte **3**. 237; C. **1914**. II. 473) hatte den OH-Ionen in ihrer Wirksamkeit auf die Oberflächenspannung der hochkolloiden Nachtblaulsgg. eine Stelle angewiesen, welche ganz aus der HOFMEISTERschen Anionenreihe hinausfiel. Dies ist unberechtigt. Der Fehler entstand dadurch, daß TRAUBE einfach die Konz. der zugesetzten Lauge gleich der Konz. der OH-Ionen gesetzt hat. In Wirklichkeit haben die OH-Ionen gegenüber dem *Nachtblau* dieselbe ungewöhnlich hohe Wirksamkeit im Vergleich mit anderen einwertigen Ionen, wie gegenüber allen elektropositiven Kolloiden. Mit anderen Ionen erhält man aber bei Nachtblau einige Abweichungen, deren Ursache noch nicht geklärt ist. (Kolloid-Ztschr. **31**. 209—15. Okt. [6/9.] 1922.] Chiba.) LIESEGANG.

A. L. v. Steiger, *Zur Graphitauffassung des aromatischen Kohlenstoffs. Berichtigung.* Der vor einiger Zeit (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **55**. 1968; C. **1922**. III. 1321) angegebene Wert für die Mol.-Refr. des *Anthracens* ist zu berichtigen, da aus Versehen ein falscher Winkel am Refraktometer abgelesen wurde. Unter Einsatz des richtigen Winkels ergibt sich $n_D^{90,35}$ = 1,59480 u. $M_D^{90,35}$ = 65,46, in Übereinstimmung mit den Angaben von KROLLPFEIFFER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **56**. 77; C. **1923**. I. 632). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **56**. 998. 7/3. [6/2.].) LINDENBAUM.

A. G. Perkin und W. G. Sewell, *Über Arylaminsalze der Anthrachinonsulfosäuren.* Arylaminsalze von aromat. Sulfosäuren sind öfters beobachtet worden. Vff. geben ihre in langen Jahren in der Anthrachinonreihe gesammelten Erfahrungen bekannt. — Die Salze werden dargestellt, indem man die wss. Lsgg. der Alkalisalze mit HCl u. der Lsg. des Arylaminchlorhydrats versetzt; sie sind meist swl. *Anthrachinon-β-monosulfosaures Anilin*, $C_{20}H_{15}O_5NS$. Nadeln, F. 309°. Es lösen sich bei 20° in 1000 Teilen: W. 0,6, 5%ig. HCl 1,2, absol. A. 1 Teile. — *p-Toluidinsalz*, $C_{21}H_{17}O_5NS$. Nadeln, F. 308°. Die Löslichkeitszahlen sind entsprechend 0,4, 0,5, 0,7 Teile. — *α-Naphthylaminsalz*, $C_{24}H_{17}O_5NS$. Nadeln, F. 253°. — *β-Naphthylaminsalz*, $C_{24}H_{17}O_5NS$. F. 295°. — *α-monosulfosaures Anilin*, $C_{20}H_{15}O_5NS$. Nadeln, F. 284°. — Die Salze der *Anthrachinon-2,6-* u. *-2,7-disulfosäure* sind den vorigen ähnlich. — Die Analyse dieser Salze kann in zweierlei Weise ausgeführt werden. 1. Das Salz wird, in absol. A. suspendiert, mit alkoh. KOH in das K-Salz übergeführt, welches sich quantitativ abscheidet u. mit absol. A. gewaschen wird. Von dem Salz wird sodann eine K-Best. ausgeführt. 2. Das Salz wird in sd. W. suspendiert u. mit NaOH titriert. — Die Schwerlöslichkeit der Arylaminsalze kann dazu benutzt werden, um das Ergebnis der Sulfierung des Anthrachinons in ihren verschiedenen Ausführungsformen quantitativ zu bestimmen, sowohl hinsichtlich der Menge des sulfierten Materials als auch des Sulfierungsgrades. Man verfährt in großen Zügen wie folgt: Das Sulfierungsgemisch wird in W. gegossen, unverändertes Anthrachinon abfiltriert u. in üblicher Weise auf seinen Gehalt geprüft, das konz. Filtrat mit NaOH u. dann mit Anilinchlorhydrat versetzt, die Anilinsalze

am anderen Tag abfiltriert, mit wenig W. gewaschen, getrocknet u. nach den oben angegebenen Methoden analysiert. Vff. geben ein umfangreiches Zahlenmaterial.

Die Anthrachinonsulfosäuren geben charakterist. Salze auch mit sekundären u. teriären Aminen. *β-monosulfosaures Monomethylanilin*, $C_{21}H_{17}O_6NS$. Nadeln aus A., F. 202—203°. Löslichkeit bei 20° in 1000 Teilen: W. 3,2, 5%ig. HCl 9,6, absol. A. 2,1 Teile. — *Dimethylanilinsalz*, $C_{22}H_{19}O_5NS$. Nadeln aus A., F. 192 bis 194°. Löslichkeit entsprechend: 14,58, 1 Teile, in sd. A. 94,5 Teile. — *Diäthylanilinsalz*, $C_{24}H_{23}O_5NS$. F. 174—175°. — *α-monosulfosaures Monomethylanilin*, $C_{21}H_{17}O_5NS$. Nadeln, F. 213°. — *Dimethylanilinsalz*, $C_{22}H_{19}O_5NS$. Nadeln, F. 215,5°. — Der beträchtliche Unterschied in der Löslichkeit der Mono- u. Dimethylanilinsalze der β-Monosulfosäure ermöglicht eine weitgehende Trennung der beiden Basen, falls erstere im Überschuß vorliegt. — Die folgenden Salze werden noch angeführt. *Anilinsalze von Anthrachinondisulfosäuren*: 1,5, orangegelbe Krystalle mit $3H_2O$; 1,8, Nadeln aus A.; 2,6, Platten aus A.; 2,7, Platten aus W. *Monomethylanilinsalze*: 1,5, orangefarbene Platten mit $3H_2O$, F. wasserfrei 255°; 1,8, Krystalle aus A.; 2,6, Nadeln aus A., F. 205—210°; 2,7, Nadeln aus A., F. 230°. *Dimethylanilinsalze*: 1,5, Krystalle aus W.; 1,8, Platten aus A., F. 278°; 2,6, Nadeln aus A.; 2,7, Nadeln aus A. *Chinolinsalz der α-Monosulfosäure*, Nadeln aus A., F. 195°; *der β-Monosulfosäure*, Platten aus A., F. 225°. *Pyridinsalz der α-Monosulfosäure*, Nadeln aus A., F. 158°; *der β-Monosulfosäure*, Platten aus A. — Auch gewisse Oxyanthrachinonsulfosäuren geben wl. Arylaminsalze. Das *Anilinsalz von Alizarinrot S* bildet orangefarbige Nadeln, das *Monomethylanilinsalz* orangerote Nadeln, F. 234°, ll. in A., das *Dimethylanilinsalz* schm. bei 140—141°. — Die primären Arylaminsalze können auch dazu dienen, das Alkalisalz einer Sulfosäure in ein anderes oder auch in ein Erdalkalisalz umzuwandeln. — Schließlich wurde noch die kleinste Menge Arylamin bestimmt, welche nötig ist, um die Sulfosäuren quantitativ auszufällen. Sie beträgt für die Monosulfosäuren 1 Mol. + 5% Überschuß an Anilin, Toluidin oder β-Naphthylamin, für die Disulfosäuren 1,5 Moll. an Anilin u. Toluidin, 1 Mol. + 5% an Naphthylamin. — Zur Reinigung von größeren Mengen Material ist besonders β-Naphthylamin geeignet, da es sich nach der Zers. durch Alkali durch Filtrieren entfernen läßt u. der kleine gel. bleibende Rest beim Ansäuern als Sulfonat ausfällt. (Journ. Soc. Chem. Ind. **42**. T. 27—31. 26/1. Leeds.) Lindenbaum.

E. Grischkewitsch-Trochimowski, *Das Verhalten von Dihalogenderivaten gegenüber Alkalisulfiden und allgemeine Charakteristik der hierbei entstehenden Sulfide.* Bei Einw. von Na_2S auf *Trimethylenjodid* entsteht hauptsächlich eine polymere Verb., nimmt man hierbei Trimethylenbromid, so entsteht neben dem polymeren Körper eine halogenhaltige Verb. u. monomolekulares *Trimethylensulfid* mit viergliedrigem Ring. Bei Einw. von Na_2S auf *1,3-Dibrombutan* u. *2,4-Dibrompentan* wurden *α-Methyltrimethylensulfid* u. *α,α-Dimethyltrimethylensulfid* erhalten. Trimethylensulfid u. seine Homologen sind ihrem chem. Verhalten nach den anderen cycl. Sulfiden sehr ähnlich, sie gehen aber sehr leicht in Verbb. mit offener Kette über. *1,4-Dihalogenderivv. des Butan*, *1,4-Dibrompentan*, *1,4-Dibrom-2-methylbutan* u. *Meso-2-dibromhexan* geben mit Na_2S fast quantitativ die entsprechenden cycl. Sulfide, ganz analog der B. anderer fünfgliedriger cycl. Verbb. Als Tetrahydroderivv. des Thiophens zeigen sie jedoch keine Ähnlichkeit mit den entsprechenden hydrierten Benzolderivv., sondern mit Thioäthern der Fettreihe. Aus Thiophen ist es nicht gelungen, in nennenswerter Ausbeute fünfgliedrige Sulfide durch Red. zu erhalten.

Sechsgliedrige Sulfide lassen sich leicht in guter Ausbeute aus den entsprechenden Dihalogenderivv. u. Na_2S darstellen. Sie zeigen keine Neigung zur Isomerisation in fünfgliedrige Sulfide. Auch sie stehen in ihren Eigenschaften den

entsprechenden anderen heterocycl. Verbb. nahe. Aus *1,6-Dibromhexan* u. Na_2S wurde ein monomolekulares Sulfid mit siebengliedrigem Ring in nur sehr geringen Ausbeuten erhalten, was in Einklang ist mit der geringen Neigung von Hexamethylenimin, Ringschluß zu bilden. Verss., Sulfide mit höher als siebengliedrigem Ring zu erhalten, verliefen negativ. Vf. schlägt auf Grund des experimentellen Materials vor, die Analogie zwischen Iminen u. Sulfiden durch ein von dem von BRAUN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 3220; C. **1911**. I. 227) abweichendes Schema auszudrücken. Für das Anfangsglied z. B.:

$$(CH_2)_2 > S - (CH_2)_2 > O - (CH_2)_2 > NH.$$

Bei der Einw. von Na_2S auf Dihalogenderivv. reagieren die Br-Verbb. leichter als die J-Verbb. u. zeigen eine schwächere Neigung zur B. polymerer Prodd.

Alle erhaltenen cycl. Sulfide sind farblose, leicht bewegliche Fll. von unangenehmem Geruch, lassen sich ohne Zers. destillieren, sind leicht flüchtig mit Dämpfen von W., A., Ä. Sie sind unl. in W., l. in A., Ä., Bzl. u. anderen Lösungsmm. Bei Oxydation mit $KMnO_4$ entstehen Sulfone, mit verd. HNO_3 Sulfoxyde, bilden leicht Jodmethylate u. Doppelverbb. mit $HgCl_2$, u. Bromide, die jedoch sehr unbeständig sind. Die physikal. Eigenschaften lassen sich folgendermaßen ausdrücken: 1. Die Homologen des Tri-, Tetra- u. Pentamethylensulfids haben beim Ersatz von 1 oder 2 H_2-Atomen durch CH_3 durchschnittlich einen um 10° höheren Kp. 2. Mit Vergrößerung des Ringes erhöht sich der Kp. um ca. 26°. 3. Isomere Sulfide mit verschiedenem Ring haben verschiedene Kpp., im Durchschnitt beträgt die Differenz 35—36°. 4. Die DD. der Homologen nehmen ab mit dem Wachsen des Moleküls. 5. DD. der isomeren Sulfide nehmen mit der Ringgröße zu. 6. Mol.-Refr. für S, berechnet aus der Mol.-Refr. der Sulfide, ist im Durchschnitt = 7,84 (statt 7,65) u. zeigt nur geringe Schwankungen, im Gegensatz zur Mol.-Refr. von O, N u. anderen Elementen, die stark im Zusammenhang mit dem chem. Verhalten variiert.

Die Jodmethylate der cycl. Sulfide. Sie sind alle krystallin. (Nadeln) ll. in W., A., wl. in Aceton, Essigester, unl. in Ä. Die Jodmethylate der viergliedrigen Sulfide entstehen viel schwerer als die der anderen Sulfide, sind viel schwerer l. in W., A. als die anderen Jodmethylate. — Die Verbb. mit $HgCl_2$ entstehen in alkoh. Lsg. leicht als krystalline Verbb., sind wl. in den üblichen Lösungsmm., am leichtesten in h. A., NH_3, verdd. Säuren u. Alkalien sind auf sie ohne Einw., beim Schmelzen Zers. — Die Sulfoxyde. Entstehen aus Sulfiden bei Einw. verd. HNO_3, sie krystallisieren schwer u. sind schwer rein zu erhalten, da Zers. bei der Dest. Reagieren schwach alkal. u. bilden mit Säuren Salze. — Die Sulfone entstehen aus Sulfiden durch Oxydation mit $KMnO_4$ in guter Ausbeute, sind beständig. Ll. in W., A., wl. in Ä. Sulfone mit ein oder zwei CH_3-Gruppen in der Seitenkette haben einen viel niedrigeren Kp. als isomere Sulfone mit größerem Ring. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **48**. 959—74. 20/7. 1916. Kiew.) OEHRN.

E. Biochemie.

I. Pflanzenchemie.

Emile André, *Über die in einem Traubenkernöl enthaltenen Alkoholsäuren.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **172**. 1413; C. **1921**. III. 1034.) Vf. versucht, aus einem *Traubenkernöl* mit der Acetylzahl 49,3 die Alkoholsäuren zu isolieren. Das Verf. beruht darauf, daß einerseits die Li-Salze dieser Säuren bedeutend löslicher in W. u. verd. A. sind als die der gewöhnlichen Fettsäuren, andererseits die Alkoholsäuren selbst aus einem Gemisch mit Fettsäuren durch Eingießen in viel PAe. zum Teil ausgeschieden werden. Von den schließlich erhaltenen Säuren wurden die VZZ. u. Jodzahlen bestimmt u. mit denen der Ricinolsäure verglichen.

Es ergab sich, daß diese Säure nicht in Frage kommt, sondern wahrscheinlich zwei Säuren von etwas niedrigerem Mol.-Gew. vorliegen, von denen die eine gesätt., die andere ungesätt. ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **176**. 843—45. 19/3. Paris.) LB.

Ernesto Alinari, *Ätherisches Öl aus Artemisia herba alba* wurde in einer Ausbeute von 0,29% durch Dest. des trockenen Krautes erhalten, $D._{15}$ 0,9288, n_D^{20} = 1,4676, α_D^{17} = —12° 2', SZ. 2,72, EZ. 12,59, AZ. 60,02, woraus sich ein Gesamtalkoholgehalt von 17,28% u. 3,46% esterifizierten Alkoholen berechnen. Die von GRIMAL (Journ. Pharm. et Chim. **23**. 380) beobachtete Ggw. von Camphen u. Campher konnte nicht bestätigt werden, dagegen das V. von ca. 6,7% *Cineol* durch das Phosphorsäureverf. nachgewiesen werden. (Riv. It. delle essenze e profumi **4**. 75—77. Juli 1922.) HESSE.

Maxwell Adams, *Das Vorkommen von ätherischen Ölen in Wüstenpflanzen.* Viele solcher Pflanzen enthalten äth. Öle, so z. B. die Blätter u. jungen Sprößlinge von Artemisia tridentata ca. 1%. Vf. spricht die Vermutung aus, daß die Öle als Schutz gegen die Hitze u. zur Verhinderung der Verdunstung dienen. Verss. ergaben, daß W., welches geringe Mengen des Öls von Artemisia tridentata enthielt, langsamer verdunstet als reines W. Ein Tropfen Öl zu 50 ccm W. gefügt, verzögerte die Verdunstung um 6⅔%. Eine durch Schütteln mit dem Öl hergestellte gesätt. wss. Lsg. verdunstete nicht langsamer, als bei Zusatz eines Tropfens. In tiefen Gefäßen (anstatt Schalen) wurden 8% Verzögerung erreicht, die Wrkg. des Öls nahm nach mehreren Tagen ab, war aber noch nach 5 Tagen festzustellen. (Amer. Perfumer **17**. 348. Okt. 1922.) HESSE.

H. v. Euler und **K. Myrbäck**, *Kinetische Untersuchungen an Saccharase.* Die Vff. (Ztschr. f. physiol. Ch. **110**. 55; C. **1920**. III. 598) hatten in der Hauptsache von Angaben von L. MICHAELIS u. MENTEN (Biochem. Ztschr. **49**. 333; C. **1913**. I. 1614) bestätigt. Die hier vorliegenden neuen Beststt. der Konstante K_M des Gleichgewichts Rohrzucker-Saccharase ergab die Werte 0,027, bezw. 0,0175, bezw. 0,0200, also im Mittel 0,02. Dieser liegt zwischen demjenigen, welcher in den oben genannten Arbeiten angegeben worden war. (Ztschr. f. physiol. Ch. **124**. 159—70. 11/1. 1923. [9/10. 1922.] Stockholm.) LIESEGANG.

4. Tierphysiologie.

Domenico Liotta, *Der Stickstoffstoffwechsel bei ausschließlicher Ernährung mit Samen von Lathyrus sativus.* Bei ausgewachsenen weißen Ratten ruft die ausschließliche Ernährung mit Samen von Lathyrus sativus keine Krankheits- oder Ausfallserscheinungen hervor. Die N-Speicherung nimmt proportional mit dem Körpergewicht zu, woraus hervorgeht, daß die Proteine der Lathyrussamen einen hochwertigen Nahrungsstoff darstellen. (Arch. Farmacologia sperim. **34**. 1—5. 1/7. 17—28. 15/7. 33—36. 1/8. 1922.) OHLE.

Giovanni Gatti und **Renato Cayola**, *Therapeutische Wirkung ätherischer Öle auf die Krankheiten der Atmungsorgane.* Beschreibung der Eigenschaften, Dosierung u. Wrkg. von Angelicaöl, Basilicumöl, Eucalyptusöl, Geraniumöl, Myrtenöl, Ölen der Pinusarten, Thymianöl u. Veilchenwurzelöl. (Riv. It. delle essenze e profumi **4**. 77—82. Juli 1922. Venedig.) HESSE.

A. Pitini und **G. Fernandez**, *Pharmakologische Wirkung eines ätherischen Öls (Antisapros) verglichen mit der eines Terpentinöls aus Pinus Pinea L.* Sowohl bei der Inhalation wie bei der Einw. auf Bakterien wurde die bessere Wrkg. des *Antisapros* eines besonders gereinigten 70—80% Limonen enthaltenden Terpentinöls, aus Pinus domestica (vgl. FALAZZO, Annali di Instituto superiore forestale, Bd. 2. 1917]), gegenüber gewöhnlichem Terpentinöl festgestellt. (Riv. It. delle essenze e profumi **4**. 127—30. November 1922.) HESSE.

Schluß der Redaktion: den 21. Mai 1923.