

# CHEMISCHES ZENTRALBLATT

VOLLSTÄNDIGES REPERTORIUM  
FÜR ALLE ZWEIGE DER REINEN UND ANGEWANDTEN CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VOM  
VORSTANDE DER  
DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

VERTRETEN DURCH

PROF. DR. W. MARCKWALD

REDAIGIERT VON

DR. MAXIMILIAN PFLÜCKE UND DR. ERNST BEHRLE

---

95. JAHRGANG (6. FOLGE. 6. JAHRGANG) 1924. I.

ERSTES QUARTAL. JANUAR BIS MÄRZ  
SEITE 1—1616

VERLAG CHEMIE, G. M. B. H.  
LEIPZIG — BERLIN

1924

PRINTED IN GERMANY



Inv.-I II.42

CHEMISCHES  
ZENTRALBLATT

VERSTÄRKTES WERBUNGSMITTEL  
FÜR ALLE ZWEIGEN DER REISE- UND ANWESENDEN CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON

VERLAGSLEHRER DR.

DR. JOHANNES CHEMISCHES GESELLSCHAFT



~~P. 52/23/E~~

P. 52/24/E

VERLAGSLEHRER DR. JOHANNES CHEMISCHES GESELLSCHAFT  
1904

VERLAGSLEHRER DR. JOHANNES CHEMISCHES GESELLSCHAFT

1904

1904

1904

# Chemisches Zentralblatt.

1924 Band I.

Nr. 1.

2. Januar.

*Bei der Vereinheitlichung der chemischen Referatenliteratur, die im Jahre 1919 (vgl. hierzu C. 1919. Bd. I und II, Seite 1 u. ff.) eingeführt wurde, entschloß man sich, das Referatenmaterial eines Jahres in vier Bänden und zwar in je zwei nebeneinander laufenden Halbjahrsbänden (wissenschaftlicher und technischer Teil) herauszugeben. Diese Teilung hat jedoch vielfach zu Irrtümern seitens der Leser Veranlassung gegeben, obschon es ohne weiteres klar ist, daß eine streng sachliche Scheidung in die verschiedenen Sonderabteilungen bei der Fülle des Stoffes, den das Chemische Zentralblatt behandelt, eine Unmöglichkeit ist. In Zukunft wird nunmehr das Chemische Zentralblatt aus technischen Zweckmäßigkeitsgründen in der altbewährten Form den gesamten Referatenstoff eines Jahres wieder in*

*swei Halbjahrsbänden,*

*die jeder für sich durchpaginiert sind, ohne Einschränkung des sachlichen Umfanges bringen. Diese Neuorganisation bedingt auch für die*

## *Systematisierung des Inhalts*

*des Zentralblattes einige, jedoch nicht wesentliche Abänderungen des bisherigen Systems. Die Einteilung der Kapitel usw. wird in Zukunft nach folgendem Schema durchgeführt:*

### A. Allgemeine und physikalische Chemie.

- A<sub>1</sub> Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.
- A<sub>2</sub> Elektrochemie. Thermochemie.
- A<sub>3</sub> Kolloidchemie.

### B. Anorganische Chemie.

### C. Mineralogische und geologische Chemie.

### D. Organische Chemie.

### E. Biochemie.

- E<sub>1</sub> Pflanzenchemie.
- E<sub>2</sub> Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.
- E<sub>3</sub> Tierchemie.
- E<sub>4</sub> Tierphysiologie.

## F. Pharmazie. Desinfektion.

## G. Analyse. Laboratorium.

## H. Angewandte Chemie.

- |                                                           |                                                                  |
|-----------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|
| I. Allgemeine chemische Technologie.                      | XIV. Zucker; Kohlenhydrate; Stärke.                              |
| II. Gewerbehygiene; Rettungswesen.                        | XV. Gärungsgewerbe.                                              |
| III. Elektrotechnik.                                      | XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel<br>Futtermittel.                |
| IV. Wasser; Abwasser.                                     | XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.                        |
| V. Anorganische Industrie.                                | XVIII. Faser- u. Spinnstoffe; Papier;<br>Cellulose; Kunststoffe. |
| VI. Glas; Keramik: Zement; Baustoffe.                     | XIX. Brennstoffe; Teerdestillation;<br>Beleuchtung; Heizung.     |
| VII. Agrikulturchemie; Düngemittel;<br>Boden.             | XX. Schieß- und Sprengstoffe;<br>Zündwaren.                      |
| VIII. Metallurgie; Metallographie;<br>Metallverarbeitung. | XXI. Leder; Gerbstoffe.                                          |
| IX. Organische Präparate.                                 | XXII. Leim; Gelatine; Klebmittel<br>usw.                         |
| X. Farben; Färberei: Druckerei.                           | XXIII. Tinte; Wichse; Bohnermassen<br>usw.                       |
| XI. Harze; Lacke; Firnis.                                 | XXIV. Photographie.                                              |
| XII. Kautschuk; Guttapercha;<br>Balata.                   |                                                                  |
| XIII. Ätherische Öle; Riechstoffe.                        |                                                                  |

Zur Erläuterung obigen Systems wird darauf hingewiesen, daß nach wie vor über die analytischen Methoden, die für bestimmte Gebiete der Technik vorgeschlagen sind (abgesehen von Kapitel H. I; II; V; VIII; IX) am Schlusse eines jeden Sonderkapitels berichtet wird. Die Analysenmethoden allgemeiner Anwendungsmöglichkeit, soweit sie die Kapitel A, B, C, D, E, F betreffen, werden in dem Kapitel G (Analyse) zusammengefaßt. Dem von Seiten der physikalischen Chemiker mehrfach geäußertem Wunsche entsprechend, werden die an anorganischen und organischen Substanzen ausgeführten Untersuchungen physikalischer Natur, z. B. an Spektren der einzelnen Elemente in die entsprechende Unterabteilung des Kapitels A eingeordnet.

Trotz der derzeitigen wirtschaftlichen Verhältnisse wird die Anzahl der bisher erschöpfend referierten Zeitschriften nicht eingeschränkt, sondern vielmehr dauernd ergänzt.

Sachliche Kritik der Referate, sowie Wünsche, betreffend Verbesserung des Systems, werden von der Redaktion als wertvolle Unterstützung stets begrüßt werden.

Die Schriftleitung des Chemischen Zentralblattes  
M. Pflücke. E. Behrle.

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Nachruf für E. K. Muspratt, Präsident der United Alkali Co. u. Würdigung seiner Tätigkeit als Technologe. (Chemistry and Ind. 42. 846. 1923.) RASSFELD.

J. Haag, Über die Verteilung der Moleküle in einem Gasvolumen; Anwendung auf die van der Waalssche Formel. VI. formuliert die Gleichungen für den räumlichen Verteilungszustand der Moll. in einem Gasvol. unter Berücksichtigung ihres Eigenvol. u. gelangt zu einer, der van der Waalsschen gleichenden Zustandsformel. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 372. 1923.) FRANKENBURGER.

Ettore Cardoso und Gabriele Battista, Beitrag zur Kenntnis des Phänomens der Molekularassoziation. Keine der Methoden zur Best. des Assoziationsfaktors ist einwandfrei: die Vff. benutzen den Satz vom geraden Durchmesser (CAILLOTET u. MATHIAS). Die thermodynam. Methode von MAXWELL-CLAUSIUS führt in ihrer Anwendung auf die van der Waalssche Gleichung zu 2 zusammengehörenden D-Werten  $d_1$  u.  $d_2$ , die nur in der Nähe der krit. Temp. dem Satz vom geraden Durchmesser folgen. Die dritte Wurzel der Gleichung,  $d_3$ , hat physikal. keinen Sinn; nimmt man an, daß  $d_3$  eine von  $T$  ausgehende lineare Temp.-Funktion ist, so folgt die einfache Formel  $d_1 \cdot d_2 = K \cdot p/T$ , wo  $p$  der Sättigungsdruck bei  $T^0$  u.  $K$  eine Konstante ist.  $p$  kann nicht wie bei VAN DER WAALS negativ werden; über den festen Zustand kann die Gleichung nichts aussagen. Um Vergleiche anzustellen, empfiehlt sich die Kombination mit den krit. Größen:  $d_1 d_2/d_k^2 = K p/p_k \cdot T_k/T$  oder allgemeiner  $d_1 d_2/d_k^2 = f(p \cdot T_k/p_k T)$ . Diese Formel enthält alle für das System gasförmig-fl. charakteristischen Größen. Für 23 Substanzen werden die Verhältnisse  $p \cdot T_k/p_k \cdot T$  von 0,00 bis 1,00 tabelliert: von den permanenten Gasen über die von YOUNG untersuchten KW-stoffe u. ihre Halogenderivv. zu den typ. assoziierten Stoffen wie A. u. W. werden die Kurven immer gekrümmt, d. h. die Abweichungen von der Idealgleichung immer größer. Unter sich ident. sind die Gruppen: 1.  $H_2$ ,  $N_2$ , Ar. — 2.  $O_2$ ,  $CO_2$ , Eg. (!). — 3. Pentan, i-Pentan, Chlor-, Brom-, Jodbz. — 4. Octan u. Heptan. — 5.  $NH_3$ , Äthylacetat, A. W. ist das letzte Glied der Reihe. In einzelnen Stücken der Kurve zu Anfang u. zu Ende heben sich größere gemeinsame Gruppen heraus. Der Anfang, wo alle Kurven linear verlaufen, ist, da es sich um starke Unterkühlungen handelt, unsicher; zum Ende, beim krit. Punkt, konvergieren wieder alle Kurven, da beide Phasen auch in bezug auf ihre Assoziation ident. werden. Die Krümmung der Kurven ist für die hohen Werte von  $p/T$  stärker u. meist um so deutlicher, je assoziierter der Stoff nach allgemeiner Annahme ist. Daneben scheint die Krümmung der Kurve noch von der krit. Temp. abzuhängen. — Daß W. u. Eg. in den Kurven so weit auseinanderliegen, beruht darauf, daß der Wasserdampf n., der Eg.-Dampf stark assoziiert ist. Die Kurven sind also um so weniger gebogen, je weniger sich der Assoziationsgrad der beiden Phasen unterscheidet. Die van der Waalssche Gleichung gilt streng nur, wenn weder Assoziation noch Dissoziation eintritt, sondern sich das Gasmol. unverändert in der fl. Phase wiederfindet. Weder die Wahl des Fluorbenzols noch des Isopentans als Bezugssubstanz ist theoret. begründet. Da letzteres bei den Kurven der Vff. in der Mitte liegt, müßten alle darüber liegenden Stoffe dissoziiert sein! Da ähnliche Komplikationen bei allen anderen Methoden zur Best. des Assoziationsgrades auftreten, wählt man am besten solche Stoffe als Normalsubstanzen, die der Gleichung:  $d_1 \cdot d_2/d_k^2 = K p \cdot T_k/p_k T$  gehorchen. Auch bei den allgemein als n. angesehenen Stoffen enthalten die Kurven der Vff. Abstufungen. Da sich Eg. nicht weit von  $H_2$ ,  $N_2$ , Ar,  $O_2$  befindet, liegt der Schluß nahe, daß auch die erstgenannten Elemente im fl. Zustande etwas assoziiert sind, denn ihre Kurven entsprechen noch nicht der idealen Linie.

Da die Gleichung der Vff. von van der Waals' Formel ausgeht, die die Assoziation nicht berücksichtigt, kann man sich fragen, wie weit die Abweichungen zwischen Theorie u. Befund darin ihre Ursache haben. Aber die Theorie der Kontinuität widerspricht nicht der Annahme von Assoziation, nachdem MATHIAS die Brücke zwischen den alten klass. Anschauungen u. TRAUBE-DE HEEN geschlagen hat. Die Ursachen der Assoziation sind rein chem. Natur; auch bei dem im gasförmigen Zustande als chem. inaktiv angesehenen Ar muß man eine, wenn auch schwache Affinität annehmen, die oberhalb der krit. Temp. verschwindet. (Anales soc. espanola Fis. Quim. 20 420—32. 1922. Neapel, Univ.) W. A. ROTH.

**G. Tammann und W. Krings, Über die Unterschiede zwischen Mischkristallen aus Schmelzen und Lösungen.** (Vgl. TAMMANN, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 107. 224; C. 1919. III. 453.) Vff. untersuchen die Mischkristallreihen  $KCl-KBr$ ,  $RbCl-KCl$  u.  $Pb(NO_3)_2-Ba(NO_3)_2$ , die sie aus den Lsgg. der Salze, sowie aus den Salzschnmelzen gewinnen. Die Mischkristalle aus Lsgg. werden entweder durch Verdunsten gesätt. Lsgg. oder durch Abkühlen w. gesätt. Lsgg. erhalten. Für Homogenität der Krystalle wird Sorge dadurch getragen, daß nie mehr als 10% der gel. Menge auskristallisiert. Die Krystalle werden bei 150—170° getrocknet. Zur Darst. der Schmelzmischkristalle erhitzen Vff. das Salzgemisch im Jenaer Rohr im elektr. Ofen u. nehmen die Abkühlungskurve mittels Pt-Pt/Rh-Thermoelement auf. Dann wird abermals geschmolzen u. die Temp. 20—30° unterhalb der Temp. des Endes der Krystallisation konstant gehalten. Die Gehaltsbestst. erfolgen durch Titration mit 0,1-n.  $AgNO_3$  Lsg. u. Berechnung der Komponenten nach der Mischungsregel. Die Pb-Ba.Salzgemische werden gewichtsanalyt. bestimmt. Zum Nachweis des Unterschiedes der Mischkristallarten dient die Best. der Lösungswärmen, die in einem kleinen 100 ccm-Calorimeter ausgeführt werden. Es werden die Lösungswärmen in cal./g für die einzelnen Mischkristallreihen, sowie für je ein mechan. Gemenge beider Komponenten bestimmt. Die Unters.-Tempp. liegen für  $KCl-KBr$  bei 14,5°, für  $KCl-RbCl$  bei 14° u. für  $Pb(NO_3)_2-Ba(NO_3)_2$  bei 5—6°. Die Mischkristalle aus Schmelzen haben eine deutlich kleinere Lösungswärme als die gleicher Zus. aus Lsgg. Der Unterschied beträgt bei der Reihe  $KCl-KBr$  0,4—0,9 cal./g, d. h. 1—1,5% der gesamten Lösungswärme, bei der Reihe  $KCl-RbCl$  0,5—2,0 cal./g, d. h. 1—4% der gesamten Lösungswärme. Bei den reinen Salzen übt das Schmelzen keinen Einfluß auf die Lösungswärme aus. Die Lösungswärme der mechan. Gemenge gehorcht in keinem Falle der Mischungsregel. Sie ist 0,7—2 cal./g kleiner als berechnet. Für mechan. Gemenge  $KCl-RbCl$  u.  $Pb(NO_3)_2-Ba(NO_3)_2$  ist die Lösungswärme gleich der der Mischkristalle aus Lsgg. Die Mischkristalle  $Pb(NO_3)_2-Ba(NO_3)_2$  zeigen anomale Doppelbrechung, die beim Erhitzen auf 340° verschwindet, ohne wiederzukehren. Diese Änderung der opt. Eigenschaften ist von einer der Lösungswärmen nicht begleitet.

Im Zusammenhang mit ihren Ergebnissen besprechen Vff. ältere Bestst. der Lösungswärmen von Mischkristallen, sowie die Angaben über die Struktur der Mischkristalle. Weiter bestimmen Vff. die D.D. der Mischkristalle  $KCl-Br$  aus Schmelzen nach der Schwebemethode in Acetylentetrbromidtoluolgemischen. Die *spezif. Voll.* sind durchweg größer, als die nach der Mischungsregel berechneten. Falls die Regel von RETGERS (Ztschr. f. physik. Ch. 3. 497 [1889]) — additives Verh. der *spezif. Voll.* für Mischkristalle aus Lsgg. — zutrifft, ist ein neuer Unterschied für das Verh. der beiden Mischkristallarten gegeben. Die Reihe  $KCl-KBr$  aus Lsgg. konnten Vff. wegen der starken Trübungen nicht untersuchen. — Zum Schluß geben Vff. die Abkühlungskurven der  $KCl-KBr$  u.  $KCl-RbCl$ -Schmelzen u. besprechen für die Lösungssysteme die Abhängigkeit der Zus. der Mischkristalle von der der Lsg., aus der sie sich ausscheiden. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 130. 229—45. 1923. Göttingen, Univ.) LINDNER.

Paul Pascal, *Über die langsame Bildung einer definierten Verbindung in Mischkrystallen*. An dem System Benzylidenanilin + Anisylidenanilin wurden gewisse therm. Anomalien beobachtet. Bei langsamem Abkühlen wurde fast stets bei einer gewissen Temp.  $\Theta_0$  Auftreten einer leichten Trübung beobachtet, die erst bei Einsetzen einer viel schnelleren Erstarrung merklich zunimmt. Die Temp.  $\Theta_1$  dieser Erstarrung ist stets gut definiert, die Temp.  $\Theta_2$  des vollständigen Festwerdens zuweilen, namentlich bei Gemischen mit 30–60% Benzylidenanilin, weniger gut. Dieselben Erscheinungen treten in umgekehrter Reihenfolge beim Wiedererwärmen auf, nur ist die Trübung zwischen  $\Theta_1$  u.  $\Theta_0$  stärker. Ganz anders war das Bild, wenn die festgewordenen Gemische 24 Stdn. bei 16–20° gehalten waren, wobei sie opak u. kontrahiert wurden. Die Werte von  $\Theta_0$  mit einem Maximum von 33,5° bei 37,2% Anisylidenanilin werden als Temp. vollkommener Schmelzung des als stabil angegebenen Systems betrachtet, die von  $\Theta_1$  u.  $\Theta_2$  als solche des metastabilen Systems mit dem Minimum ca. 21° bei 45–50% Anisylidenanilin. Die beiden Basen geben bei schneller Abkühlung eine kontinuierliche Reihe von Mischkrystallen statt der zu erwartenden 2 Reihen mit einem trennenden Eutekticum. Die Mischkrystalle aber entwickeln langsam eine Verb. von 2 Mol. Benzyliden- u. 1 Mol. Anisylidenanilin, F. 33,5°, mit teilweiser Spaltung u. 2 eutekt. Punkten mit den Konstituenten, FF. 27,5° u. 25,5° für 70 bzw. 40% Benzylidenanilin. (C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 587–89. 1923.) SPIEGEL.

Robert N. Pease, *Die katalytische Vereinigung von Äthylen und Wasserstoff in Gegenwart metallischen Kupfers*. I. Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit und Adsorptionsisothermen bei 0 und 20°. Cu (aus CuO durch Red. bei 200°) adsorbiert  $C_2H_4$  sehr viel stärker als  $H_2$ . Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt mit der  $H_2$ -Konz. u. fällt mit steigender  $C_2H_4$ -Konz. Zwischen 0 u. 20° ist der Temperaturkoeffizient 1,62 für 10°. Die Aktivität des Katalysators wird durch Erhitzen auf 450° auf ca.  $\frac{1}{7}$  herabgesetzt u. auf ca.  $\frac{1}{30}$  durch Einw. von Hg. Für die Rk. wird folgende Theorie wahrscheinlich gemacht: Es tritt nur Red. ein, wenn beide Gase am Cu adsorbiert sind. Da  $C_2H_4$  bedeutend stärker adsorbiert wird, kann  $H_2$  nur einige freie Stellen besetzen. Bei höherer  $H_2$ -Konz. wird mehr  $H_2$  adsorbiert u. verschiebt sich daher das Gleichgewicht der Rk. in Richtung des Umsatzes. Infolge der hohen Oberflächenkonz. des  $C_2H_4$  ist dessen Gesamtkonz. von geringem Einfluß auf das Gleichgewicht. Für die Red. organ. Fl. mit Ni als Katalysator stellten ARMSTRONG u. HILDITCH (Proc. Royal Soc. London 102. 27; C. 1922. III. 1322) eine ähnliche Theorie auf. Die Rk. läßt sich durch die Gleichung ausdrücken  $\Delta P = K V_{H_2}^n (V_{sat.} - V_{C_2H_4, ads.})$ , worin  $\Delta P$  die Druckabnahme,  $V_{H_2}$  das anfängliche Vol. des  $H_2$ ,  $V_{sat.}$  die „Sättigungskapazität“ des Katalysators für  $C_2H_4$  u.  $V_{C_2H_4, ads.}$  das Vol. des vom Cu adsorbierten  $C_2H_4$  bedeutet.  $n$  ist von der Beschaffenheit des Katalysators abhängig. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1196 bis 1210. 1923. Virginia, Univ.)  
HERTER.

#### A<sub>1</sub> Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

N. V. Sidgwick, *Das Bohrsche Atom und das periodische System*. Vf. schildert kurz den wesentlichen Inhalt der neuesten Bohrschen Anschauungen über die Konst. der Atome u. behandelt dann den Zusammenhang zwischen Atomstruktur u. der Koordinationszahl der betreffenden Elemente. Er unterscheidet zwischen Vbb., die durch Elektronenaustausch von Atomen unter B. von Ionen- (polaren) Bindungen entstehen, u. solchen, bei denen eine „Verteilung“ der Elektronen (je 2 für eine Bindung) zwischen 2 Atomen (vermutlich in Form einer, beide Atomkerne umschließenden Bahn) u. B. einer „unpolaren“ Nebenvalenzbindung erfolgt. Die Koordinationszahl dieser Nebenvalenzen ist eine andere als die gewöhnliche

„Valenz“; sie kann bis zu einem, für jedes Element typ. Maximalwert steigen. Die Stereoisomerieen der Koordinationsverbb. beweisen die nicht polare Art der Bindung. Beim Studium der betreffenden Verbb. findet Vf. zwischen der Maximalkoordinationszahl u. der Struktur der betreffenden Atome die Beziehung, daß erstere gleich der Zahl der Elektronen in einer Untergruppe seiner Valenzelektronengruppe ist, d. h. gleich dem doppelten Betrag der Hauptquantenzahl der Gruppe, welcher die Valenzelektronen angehören. Für die Elemente Li bis Ne sind die Valenzelektronen in der Gruppe der Quantenzahl 2, daher der Koordinationszahl Grenzwert = 4 ist, für Na bis A ist die maximale Nebenvalenz 6 möglich ( $K_2[SiF_6]$  u.  $SF_6$ ); auf Ni folgen Elemente, für welche die Koordinationszahl 8 möglich ist ( $O_8F_8$ ). Am Beispiel der Acetylacetonverbb. wird die Richtigkeit dieser Regel nachgewiesen. Die Regel läßt vermuten, daß die „verteilten“, eine Nebenvalenzbindung betätigenden Elektronen Bahnen der gleichen Haupt- u. verschiedener Nebenquantenzahlen beschreiben, so daß das völlig mit Koordinationsbindungen gesätt. Atom 2 vollständige Untergruppen „verteilter“ Elektronen aufweist. An Berechnungen der „effektiven Ordnungszahl“ des koordinativ gebundenen Atoms wird diese Auffassung erläutert. Zuletzt behandelt Vf. die mutmaßliche Koordinationszahl des H-Atoms. (Chemistry and Ind. 42. 901–3. 1923. Oxford, Dyson Perrins Lab.) FB.

**Th. Weyde**, Anwendung des allgemeinen Relativitätsprinzips auf das Rutherford-Bohrsche Atommodell. (Vgl. SOMMERFELD. Atombau u. Spektrallinien, 1921, S. 349.) Vf. betrachtet ein Elektron, das sich in einem von der Kernladung  $E$  erzeugten radialsymmetr. Feld bewegt. Um das allgemeine Relativitätsprinzip auf dieses Elektron anzuwenden, sind 3 Fragen zu beantworten: 1. Was ist der exakte Ausdruck für das Weltlinienelement  $ds$  des Elektrons? 2. Was ist der exakte Ausdruck für die Energie des Elektrons u. des Feldes? 3. Wie sind die Quantenbedingungen zu formulieren? Durch mathemat. Ausführungen wird gezeigt, daß die Beantwortung obiger Fragen u. somit die Lsg. des relativist. Atomproblems nicht so schwierig ist, wie es zunächst den Anschein hat. (Physical Review [2] 21. 391–96. 1923. Christiania, Univ.) K. WOLF.

**A. Goetz**, Die glühelektrische Elektronenemission bei Umwandlungs- und Schmelzpunkten. Nach einer Übersicht der gegenwärtigen Kenntnisse über die Änderung der Leitfähigkeit, des thermoelekt. u. des Photoeffekts der Metalle bei Umwandlungs- u. Schmelzpunkten beschreibt Vf. eigene Verss. über das glühelekt. Verh. von Cu, Fe u. Mn bei ihren Umwandlungs- u. Schmelzpunkten. Die Abhängigkeit der Größe  $\log J/\sqrt{T}$  ( $J$  der Elektronenstrom,  $T$  die Temp.) von  $1/T$  wird durch eine (Richardsonsche) Gerade ausgedrückt. Im F. erleidet die Gerade einen Knick, was einer erheblichen Vergrößerung der Exponentialkonstante der Richardsonschen Formel entspricht; eine Diskontinuität in der Emission tritt aber nicht auf. Bei der  $\gamma$ - $\delta$ -Umwandlung des Fe zeigt sich eine Änderung der die Elektronenzahl ausdrückenden Konstante der Formel, während die Exponentialkonstante unveränderlich bleibt. Außerdem wurden bei Fe (1310°) u. Mn (1200°) magnet. Umwandlungspunkte wahrscheinlich gemacht. Die Gasaufnahme-fähigkeit des  $\gamma$ -Eisens ist bedeutend größer, als die des  $\delta$ -Eisens. — Die Verss. lassen sich mit der kinet. Elektronentheorie nicht vereinbaren; die Elektronen sind vielmehr dem krystallin. Gitter zugeordnet. Physikal. Ztschr. 24. 377–96. 1923. Inst. f. angew. Elektr. Göttingen.) BIKERMAN.

**Leigh Page**, Dispersion des Lichtes durch ein Elektronengas. Aus der elektromagnet. Lichttheorie ergibt sich für Elektronen u. Protonen die Fortpflanzungsgeschwindigkeit als Funktion der Wellenlänge. Unter Zuhilfenahme der Berechnung von SHAPLEY (Bulletin Harvard Coll. Observatory Nr. 763, Jan. 1922) über die Geschwindigkeitsdifferenz zwischen gelbem u. blauem Licht im Weltraum (1 m pro Sek.) läßt sich aus obiger Beziehung die obere Grenze für die Zahl der Elek-

tronen im Weltraum zu  $3 \cdot 10^{11}$  pro ccm u. für die Protonen zu  $5 \cdot 10^{14}$  pro ccm berechnen. (Astrophys. Journ. 57. 238—42. 1923. YALE Univ.) BECKER.

K. H. Kingdon, *Eine Methode zur Neutralisation der Elektronenraumladung durch positive Ionisation bei sehr niedrigen Gasdrucken.* Wird ein Draht von 0,01 cm Durchmesser achsial durch eine an beiden Enden geschlossene zylind. Anode geführt, so können die zwischen den Elektroden gebildeten positiven Ionen nur ausnahmsweise entweichen u. werden um den Draht Bahnen beschreiben, bis sie durch Zusammenstöße mit Gasmoll. soviel Energie eingebüßt haben, um zur Kathode zu gelangen. Die eingeschlossenen Ionen neutralisieren während ihrer Lebensdauer einen gewissen Betrag der Raumladung zwischen den Elektroden. Eine theoret. Rechnung zeigt, daß in He bei  $10^{-8}$  mm ein nicht beim erstenmal den Faden treffendes Ion 300 mal den Faden umkreist, ehe es an der Kathode entladen wird. Es werden Verss. in He, H, Ne u. Hg bei Drucken von  $10^{-3}$  bis  $10^{-7}$  mm beschrieben u. die Resultate durch Kurvenbilder erläutert. Es wird gezeigt, daß der relativ viel größere Effekt in Hg-Dampf als in He in guter Übereinstimmung mit der Theorie ist. (Physical Review [2] 21. 408—18. 1923. Schenectady.) K. WOLF.

Arthur A. Noyes und H. A. Wilson, *Die thermische Ionisation gasförmiger Elemente bei hohen Temperaturen. Eine Bestätigung der Theorie von Saha.* Nach der Theorie von SAHA (Philos. Magazine [6] 41. 267; C. 1921. III. 1058) geht die therm. Ionisation eines gasförmigen Elements nach einer Gleichung  $M = M^+ + E^-$  vor sich ( $M^+ = \text{Ion}$ ,  $E^- = \text{Elektron}$ ). Die Dissoziationskonstante  $K$  für diese Rk. ergibt sich aus  $\log K = -5048 V/T + 2,5 \log T - 6,56$ . Unter Zuhilfenahme früherer Messungen WILSONS (Phil. Transactions of the Royal Society [A] 216. 63 [1915]) über die elektr. Leitfähigkeit von Flammen, in welche Salzlsgg. gespritzt wurden, berechnen Vf. die Dissoziationskonstante der 5 Alkali-elemente u. vergleichen diese mit den aus der SAHASchen Theorie berechneten Werten. Bei  $2000^\circ$  absol. ergibt sich  $K \cdot 10^{12}$  für Cs, Rb, K, Na, Li aus der Leitfähigkeit der Flamme in derselben Reihenfolge zu 3500, 780, 430, 5,6, 0,8 u. aus der Theorie zu 8200, 1600, 620, 6,2, 1,4. Der Partialdruck der Elektronen bei  $2000^\circ$  absol. wurde zu  $3,0 \cdot 10^{-10}$  Atm. berechnet. Die Zahlenreihen zeigen bis auf einen konstanten Faktor eine gute Übereinstimmung im Gang. (Astrophys. Journ. 57. 20—32. 1923. Pasadena [Calif.]; Houston [Texas].) BECKER.

C. T. R. Wilson, *Über einige  $\alpha$ -Teilchenbahnen.* Vf. gibt einige Stereophotogramme von  $\alpha$ -Teilchenbahnen wieder, die mittels der Nebelmethode erhalten wurden. Die  $\alpha$ -Strahlen wurden in einer Nebelkammer von ca. 18 cm Durchmesser u. 3 cm Höhe durch am Boden ausgebreitetes Thoriumoxyd bezw. dessen Emanation erzeugt. Zwischen Boden u. Deckel der Kammer wurde eine Potentialdifferenz von 100—20 Volt aufrechterhalten. Die Aufnahmen zeigen deutlich die Entstehung der verschiedenen Arten von Teilchenbahnen, die Trennung der erzeugten positiven u. negativen Ionen in zwei durch das elektr. Feld getrennte Nebelstreifen bei Ausschleuderung des  $\alpha$ -Teilchens vor der Expansion u. Kondensation des übersätt. Wasserdampfes u. die scharfen Bahnen, die bei Aussendung des  $\alpha$ -Teilchens nach der Expansion auftreten. Als eine Art Protuberanzen an diesen Bahnen sind die Bahnen langsamer  $\beta$ -Teilchen („schnelle  $\delta$ -Strahlen“ BUMSTEADS) zu sehen, deren Reichweite die der  $\beta$ -Teilchen weit übertrifft, die durch die K-Strahlung des Al in Luft erzeugt werden, u. etwa  $\frac{1}{5}$  der Reichweite der längsten durch Cu-K-Strahlung erzeugten beträgt. Eine größere Vorwärtskomponente ist bei diesen  $\beta$ -Teilchen unerwarteterweise nicht zu bemerken, sie scheinen sämtlich nahezu im rechten Winkel zur  $\alpha$ -Bahn auszutreten. Niemals treten solche  $\delta$ -Strahlen auf den letzten 2 cm der  $\alpha$ -Bahnen auf, da dort ihre Geschwindigkeit zu gering geworden ist u. ihre Reichweite in die Größenordnung der Breite der  $\alpha$ -Teilchenbahn fällt. Vf. diskutiert

die Aufnahmen ausführlich, da sie u. a. auf verschiedene Beweglichkeit verschiedener Ionen hinweisen. Eingehendere Besprechung nur an Hand der Bilder möglich. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 21. 405—9.)

KYROPOULOS.

E. G. Taylor, *Absorptionskoeffizienten von homogenen X-Strahlen*. Vf. bestimmt nach der üblichen Methode mittels Ionisationskammer die Absorptionskoeffizienten einiger KW-stoffe, Alkohole u. Ester für die  $K_{\alpha}$ -Mo-Strahlung ( $\lambda = 0,715 \text{ \AA}$ ). Aus diesen ergibt sich die molekulare Absorption  $M = \mu m / \rho$  ( $\mu =$  Absorptionskoeffizient,  $\rho = D.$ ,  $m = M.$  des Mol.). Es wurden folgende Fll. untersucht:

	$\mu$	$M \cdot 10^{23}$		$\mu$	$M \cdot 10^{23}$
<i>Pinen</i> . . . . .	0,464	1,209	<i>Methylpropionat</i> . . . . .	0,698	1,089
<i>Limonen</i> . . . . .	0,457	1,206	<i>Athylacetat</i> . . . . .	0,684	1,099
<i>Benzol</i> . . . . .	0,485	0,707	<i>Aceton</i> . . . . .	0,563	0,679
<i>Toluol</i> . . . . .	0,477	0,834	<i>Athylformiat</i> . . . . .	0,737	0,970
<i>Isopropylalkohol</i> . . . . .	0,544	0,683	<i>Trimethylenglykol</i> . . . . .	0,833	0,986

Aus diesen Werten wurde die Atomabsorption für C zu  $11,90-11,55 \cdot 10^{-24}$ , für H zu  $0,45-0,50 \cdot 10^{-24}$  u. für O zu  $29,9-31,0 \cdot 10^{-24}$  berechnet. Bei näher verwandten Verbindungsgruppen scheint die Röntgenstrahlenabsorption eine additive Atomeigenschaft zu sein. Allgemein gilt diese Regel nicht, denn die Atomabsorption des O ist verschieden, wenn man die am fl. O<sub>2</sub> direkt gemessenen Werte mit jenen aus den Alkoholen berechneten Zahlen vergleicht. Auch für H zeigen sich diese Differenzen bei der Berechnung aus den KW-stoffen gegenüber den Zahlen, welche man aus der Absorption des W. erhält. (Physical Review [2] 20. 709—14. 1922. Wisconsin, Univ.)

BECKER.

C. W. Hewlett, *Eine Experimentaluntersuchung über die Streuung von annähernd homogenen X-Strahlen durch gepulverten kristallinen Kohlenstoff, metallisches Lithium und flüssiges Benzol, Mesitylen und Oktan*. Zur Messung der Massenabsorption u. Massenstreuung von Röntgenstrahlen wurden die Proben in eine dünne Celluloidhülle eingeschlossen, die selbst weniger als 1% absorbierte, u. der durch ein ZrO<sub>2</sub>-Filter filtrierten  $K_{\alpha}$ -Strahlung einer Mo-Coolidgeöhre bei 35000 Volt u. 4 Milliamp. ausgesetzt u. die Streuung von Grad zu Grad mittels einer Ionisationskammer gemessen (Meßgenauigkeit 1 Bogenminute). Die Ionisationskammer wurde unter einem sehr kleinen Winkel zum Primärstrahl gebracht, daß keine direkte Strahlung eintreten konnte u. die Intensität der zerstreuten Strahlung durch Subtraktion des mit der leeren Kapsel von dem mit der vollen Kapsel elektrometr. gemessenen Wert bestimmt. War die Intensität zu groß, so daß die direkten ionometr. Messungen zu ungenau ausfielen, so wurde in bestimmten Zeitintervallen ein Pb-Schirm zwischen Präparat u. Ionisationskammer gebracht, bis die Elektrometeransschläge konstant waren. Der totale Massenabsorptionskoeffizient wurde bestimmt, indem eine mit den Phasen des Transformators synchro rotierende Pb-Scheibe mit runder Blende vor die Ionisationskammer gestellt wurde u. wieder die Intensität mit der leeren u. vollen Celluloidhülle gemessen wurde. Die Berechnung ergab für den Massenstreuungskoeffizienten  $\mu/\rho$  die Mittelwerte: *Diamant* 0,199, *Graphit* 0,201, *Li* 0,168, *Bzl.* 0,238, *Mesitylen* 0,244, *Oktan* 0,262. Für sehr kleine Winkel wird für feste kristalline Körper die Streuung gleich Null u. nähert sich bei Fll. diesem Wert. Dies wurde experimentell bestimmt, indem die Fläche des Primärstrahls hinter dem Präparat durch Tb abgedeckt wurde. Die erhaltenen Maxima für Graphit u. Diamant stimmen mit den von HULL photograph. registrierten überein. Für die Fll. liegen die Maxima unter folgenden Gleitwinkeln: *Bzl.* 8,5°, *Mesitylen* 6,5°, *Oktan* 8,1°. Ein Vergleich der  $\mu/\rho$  Werte mit den von THOMSON (Conduction of Electricity through gases, 2. Aufl. S. 325) theoret. für C u. H abgeleiteten Zahlen ergibt nur eine teilweise Übereinstimmung. Vf. berechnet aus

seinen experimentellen Ergebnissen  $\mu/\rho$  für C u. H in den KW-stoffen zu 0,220 (C) u. 0,463 (H). Bei THOMSON sind die Werte 0,200 u. 0,399. (Physical Review [2] 20. 688—708 1922.)

BECKER.

**René Ledrus**, *Über die Dispersionserhöhung an lichtelektrischen Spektren der Röntgenstrahlung*. Vf. diskutiert theoret. die Vorbedingungen zu einer möglichst weitgehenden Auflösung des Geschwindigkeitsspektrums eines mittels monochromat. Röntgenbestrahlung aus einem Metall lichtelektr. ausgelösten Elektronenstromes durch Anlegung eines magnet. Feldes. Er folgert, daß die „Dispersion“ um so weitgehender ist, je geringer der Energiebetrag ist, um den die Wirkungsquanten der verwendeten Strahlung das der Ablösungsarbeit der Elektronen aus den Quantenbahnen der Atome des bestrahlten Metalls entsprechende  $h\nu$  übersteigen u. je größer der Radiusvektor der bei entsprechender Wahl des magnet. Feldes sich einstellenden Elektronenbahnen ist. — Experimentell wird der unter Einw. monochromat. ( $K\alpha$ -Mo) Strahlung auf Au-Folien entstehende lichtelektr. Elektronenstrom studiert. Hierbei zeigt sich die Gültigkeit der Gleichung  $m v^2/2 = h(\nu_0 - \nu)$  weitgehend bestätigt. Gewisse experimentelle, durch die Absorptionswirkung der Gelatine der photograph. Platte bewirkte Schwierigkeiten bei der Unters. der L-Niveaus des Au umgeht Vf. durch Benützung der  $K\alpha$ -Strahlung des Ag. Es werden die Energiewerte der L-, M- u. N-Niveaus des Au auf diese Weise bestimmt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 333—85. 1923.)

FRANKENBURGER.

**J. B. Green**, *Über relativistische Röntgen-L-Dubletts und die „Abschirmungskonstante“*. (Vgl. SOMMERFELD u. HEISENBERG, Ztschr. f. Physik 10. 393; C. 1923. I. 1410) Auf Veranlassung von SOMMERFELD hat Vf. bzgl. der schwersten Atome untersucht, ob die Berechnung der L-Dubletts unter Benützung solcher höheren Korrektionsglieder der Sommerfeldschen Formel, die gemäß dem Bohrschen Korrespondenzprinzip zu vernachlässigen sind, tatsächlich verschlechtert wird. Es werden die Abschirmungszahlen aus den Wellenlängen für Elemente mit Atomnummern 74—92 berechnet, einerseits unter Benützung der vollständigen Sommerfeldschen Formel, andererseits unter Benützung der ersten 3 Glieder. Die Rechnung ergibt im letzteren Falle Werte, die mehr unabhängig von der Atomnummer sind als im erstoren Fall, u. ist demnach vorzuziehen. Die Wellenlängenmessungen sind jedoch noch nicht genau genug, um diese Frage endgültig zu entscheiden. (Physical Review [2] 21 397—401. 1923. Wisconsin, Univ.)

K. WOLF.

**W. F. Colby, C. F. Meyer und D. W. Bronk**, *Eine Untersuchung über die fundamentale infrarote Absorptionsbande des Chlorwasserstoffs*. Mit Hilfe eines neuen Stufengitters mit 2800 Linien pro inch wird diese Bande in einer Ausdehnung von 3,9—4,2  $\mu$  gemessen. Im ganzen werden 39 Linien gemessen u. daraus neue Konstanten für die Kratzersche Formel bestimmt. Außerdem wurde eine neue Gruppe schwacher Linien zwischen den Hauptlinien —12 u. —17 beobachtet. Diese erscheinen jedoch nur, wenn das Gas auf 500° erhitzt ist. Ihre Frequenzen stimmen nicht mit der Kratzerschen Formel überein. Das ausführliche Zahlenmaterial ist im Original enthalten. (Astrophys. Journ. 57. 7—19. 1923. Michigan, Univ.)

BE.

**H. Kirschbaum**, *Über die Intensitätsverteilung und den Ursprung des Bandenspektrums von Stickstoff*. (Vgl. STARK, Ann. der Physik [4] 52. 221; C. 1917. II. 3; STEUBING, Ann. der Physik [4] 58. 55; C. 1919. I. 425.) Um den erwarteten Einfluß der Temp. im Sinne der gaskinet. Theorie auf das Intensitätsverhältnis der Linien innerhalb einer Bande u. auf das der Bandenkanten innerhalb einer Bandengruppe zu zeigen, wurden die Bandenspektren von N bei verschiedenen Temp. untersucht, wie sie von dem Stoß der langsamen Kathodenstrahlen in der positiven Säule geliefert worden. Bezüglich der Methodik, der benutzten 4 Arten von Entladungsröhren, der Stromquellen, der Behandlung der Röhren, sei auf das Original verwiesen. Die vom Vf. gemachten Beobachtungen beziehen sich auf 1. die Banden

der positiven Säule bei verschiedenen hohen Drucken (Temp.), 2. die Banden der positiven Säule bei gleichem Drucke u. verschiedenen hohen Stromstärken (Temp.), 3. Intensitätsvergleich zwischen den Banden in der positiven Säule u. in den Kanalstrahlen, 4. Intensitätsvergleich zwischen den Banden in den Kanalstrahlen u. in der negativen Glimmschicht, 5. Intensitätsvergleich zwischen den Bandenkanten bei den verschiedenen Anregungen in den einzelnen Teilen des Glimmstromes. Kurvenbilder (Schwärzungskurven) veranschaulichen die experimentellen Daten. Es zeigt sich, daß der Intensitätsabfall in einer positiven u. einer negativen N-Bande bei Anregung durch die langsamen Kathodenstrahlen der positiven Säule des Glimmstromes mit steigender Temp. abnimmt. Der Intensitätsabfall längs der aufeinander folgenden Linien in einer positiven u. einer negativen N-Bande ist bei demselben Gasdruck in der Emission durch die Kanalstrahlen langsamer als in der Emission durch die Kathodenstrahlen der negativen Glimmschicht. Das Verhältnis der Intensitäten der Bandenkante I. u. der Bandenkante IV. in einer positiven Bandengruppe ist in der Emission durch die Kathodenstrahlen der positiven Säule u. der negativen Glimmschicht bei mäßiger Temp. erheblich größer als bei Anregung durch die Kanalstrahlen u. durch die positive Säule bei hoher Temp. Hohe Temp. in der positiven Säule u. Anregung der Bandenemission durch den Stoß von Kanalstrahlen stimmen also in ihrer Wrkg. dahin überein, daß sie die Intensität der höheren Linienglieder einer Bande u. der höheren Bandenkanten einer Gruppe im Verhältnis zu den anfänglichen Gliedern (Kanten) verstärken. Die Übereinstimmung scheint darin ihren Grund zu haben, daß die hohe Temp. u. der Stoß von Kanalstrahlen die Schwingungen der Atome in den zweiatomigen molekularen Trägern der N-Banden verstärken. (Ann. der Physik [4] 71. 289—316. 1923. Aachen, Techn. Hochschule.)

K. WOLF.

**Snehomoy Datta**, *Der Effekt eines wahrscheinlichen elektrischen Feldes auf die Stickstoffbanden*. Es wurden die Spektren von verschiedenen Gemischen von Luft u. Br-Dampf in einer Entladungsröhre aufgenommen. Die Konz. des Br wurde durch die Temp. variiert. Bei  $-78^{\circ}$  zeigte sich ein gut ausgebildetes  $N_2$ -Spektrum, während das Br-Spektrum nur schwach auftrat. Mit steigender Temp. nimmt die Intensität des N-Spektrums ab u. die einzelnen Maxima werden verwaschener. Nur die Banden am langwelligen Ende bleiben noch scharf. Außerdem treten auch Intensitätsverschiebungen innerhalb des N-Spektrums auf, indem die am roten Ende liegenden Banden mit steigender Temp. allmählich verschwinden. Bei  $-5^{\circ}$  überwiegt das kontinuierliche Br-Spektrum, während die N-Banden kaum noch erkennbar sind. Die CN-Bande bei 3883 dagegen wurde durch die Gegenwart von Br nicht beeinflusst. Vf. glaubt diese Erscheinung als einen Starkeffekt deuten zu können, welcher durch die Bromionen hervorgerufen ist. (Astrophys. Journ. 57. 114 bis 120. 1923. Imp. Coll. of Sc.)

BECKER.

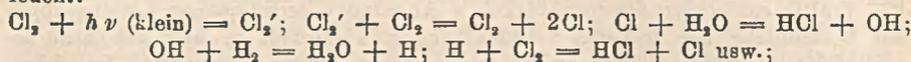
**F. Paschen**, *Die Funkenspektren des Aluminiums*. II. (I. vgl. Ann. der Physik [4] 71. 142; C. 1923. III. 514; vgl. auch GIESELEB, Ann. der Physik [4] 69. 147; C. 1923. I. 1069.) Es wird das Spektrum des einfach ionisierten Al II behandelt u. dessen Wellenlängen tabellar. zusammengestellt. Es gelang, das System der Serien von Triplets zu beweisen, während das zugehörige System von Serien einfacher Linien nicht bewiesen werden konnte. Eine Tabelle vergleicht die Energieniveaus, welche bei der Einfangung des 12. Elektrons u. bei den Kernladungen 12 (Mg I) u. 13 (Al II) vorkommen. Auch hier nehmen die Termwerte ab von Mg I zu Al II für die *s*- u. *p*-Terme. Die entsprechenden Bahnen dringen tiefer in die innere Elektronenhülle ein. Die Bahnen der *d*-, *f*- u. *f'*-Terme befinden sich hauptsächlich außerhalb. Ihre Termwerte nehmen von Mg I zu Al II zu u. entfernen sich vom Wert  $N/m^2$ . (Ann. der Physik [4] 71. 537—61. 1923.) K. WOLF.

H. Nagaoka und Y. Suglura, *Über die Regelmäßigkeiten der Spektrallinien des Eisens und das atomare Magnetfeld*. Vf. studieren den Starkeffekt am Bogenspektrum des Fe u. ordnen einzelne Linien zwischen 2400 u. 3000 Å in reguläre Triplett, Quartett u. Sextett ein, auch stellen sie das Auftreten mehrerer typ. Quadruplett fest, innerhalb derer gewisse Frequenzabstufungen der Einzellinien in gleicher Weise wiederkehren; verschiedene Linien vermag man in mehr als ein Quadruplett einzuordnen. Unter der Annahme, die Trennung der Einzellinien rühre von einem Zeemaneffekt des magnet. Atomfeldes her, diskutieren die Vf. die mutmaßliche Feldstärke des letzteren u. gelangen zu einem der Größenordnung nach mit dem aus Verss. über Magnetisierung (WEISS) ermittelten übereinstimmenden Wert. Die Möglichkeit eines Einflusses des magnet. Atomfeldes auf die Quantensprünge in Fe-Atom wird erörtert. (Nature 112. 359. 1923. Tokio.) FRANKENBURGER.

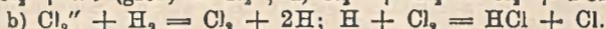
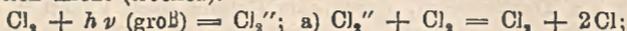
A. Hagenbach und H. Schumacher, *Symmetrische Linienserien im Eisenspektrum*. Es wird von einer von HAGENBACH (Arch. Sc. phys. et nat. Genève 1. 231. [1919]) entdeckten Gesetzmäßigkeit s. Anordnung serienmäßiger Liniengruppen das Wesentliche der früheren Veröffentlichung wiederholt u. über die daran anschließende mathemat. Fassung u. zahlenmäßige Prüfung berichtet. Im *Eisenspektrum* sind 4 s. Doppelserien, deren eine Gruppe nach Violett u. deren andere nach Rot verläuft. Die Symmetrie bezieht sich auf die Schwingungszahlen. Je 2 dieser Doppelserien sind gepaart u. liegen ineinander mit fast derselben Symmetriestelle. Die Doppelserien lassen sich durch eine Formel mit nur 3 Konstanten u. einer Laufzahl sehr befriedigend darstellen. Mit Ausnahme des Zeemaneffektes werden die Linien je eines Astes einer Doppelserie durch äußere Kräfte (Druckeffekt, Verbreiterungen) gleich beansprucht; die beiden Äste einer Doppelserie verhalten sich aber verschieden. In einem Anhang werden die von GEHRCKE (Ann. der Physik [4] 65. 640; C. 1921. III. 1498) gefundenen s. Gruppen an Hand der genauesten vorliegenden Wellenlängenmessungen im Eisenspektrum krit. besprochen. (Ann. der Physik [4] 71. 19–40. 1923. Basel.) K. WOLF.

A. Kratzer, *Die Feinstruktur einer Klasse von Bandenspektren*. (Vgl. Ztschr. f. Physik 3. 289; C. 1921. III. 1381.) Diese Arbeit ist eine Erweiterung des zweiten Teiles der Münchener Habilitationsschrift des Vfs. (Sitzungsber. Bayer. Akad. d. Wiss. 1922. 107; C. 1923. III. 978.) Es wird der gegenseitige Einfluß der Rotation u. der Elektronenbewegung berechnet u. ein Term für die Bandenspektren aufgestellt, unter der speziellen Annahme, daß das resultierende Impulsmoment der Elektronenbewegung im Mol. die Richtung des Gesamtimpulsmoments hat. Auswahlregeln für die Bandenspektren homöopolarer Moll. werden aus dem Korrespondenzprinzip abgeleitet: Geht die Elektronenbewegung von  $+E$  auf  $+\varepsilon$  oder von  $-E$  auf  $-\varepsilon$  über, dann springt die Gesamtquantenzahl gleichzeitig von  $m+1$  auf  $m$  u. von  $m-1$  auf  $m$ . Dagegen geht immer  $+E$  in  $-\varepsilon$  über oder  $-E$  in  $+\varepsilon$ , wenn  $m$  sich nicht ändert. Die Vorzeichen sind dabei so gewählt, daß positives Zeichen Gleichsinnigkeit des resultierenden Elektronenimpulsmoments mit dem Gesamtimpuls bedeutet. (Vgl. SOMMERFELD u. HEISENBERG, Ztschr. f. Physik 11. 131; C. 1923. III. 977.) Die Feinstruktur der violetten *Cyanbanden*, sowie deren Störungen lassen sich durch den abgeleiteten Term darstellen. (Vgl. BACHEM, Ztschr. f. Physik 3. 372; C. 1921. III. 1153.) Es werden die *Hg*-Banden 4017, 4219, 3728; *Cd* 4510, 4310; *Zn* 4327, 4270 durch den abgeleiteten Term dargestellt u. Beziehungen zwischen den einzelnen Banden aufgedeckt. (Vgl. HULTHÉN, Ztschr. f. Physik. 11. 284; C. 1923. I. 1475.) Es ergibt sich, daß das Impulsmoment der Elektronenbewegung sich durch rationale Vielfache von  $h/2\pi$  darstellt. Als Träger der Spektren werden die *Hydride* von Hg, Cd, Zn vermutet. (Ann. der Physik [4] 71. 72–103. 1923. Münster i. W.) K. WOLF.

Alfred Goehn und Gerhard Jung, *Zum Mechanismus photochemischer Vorgänge*. IV. *Das Verhalten trocknen Chlorknallgases im ultravioletten Licht*. (III. vgl. COEHN u. TRAMM, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 458; C. 1923. I. 1612.) Vff. haben gefunden, daß das in voriger Mitteilung benutzte trockene Gemisch von H<sub>2</sub> u. Cl<sub>2</sub> sich durch ultraviolettes Licht quantitativ zu HCl vereinigt; die wirksame Wellenlänge liegt unterhalb 254 μμ (Uviolglas). Im feuchten wie im trocknen Gasgemisch wird man als die eigentliche Lichtwrkg. die Aufnahme eines Quants hν durch Cl anzunehmen haben, wobei im sichtbaren Licht schwächer — zu Cl<sub>2</sub>' — angeregte, im Ultraviolett stärker — zu Cl<sub>2</sub>'' — angeregte Moleküle entstehen. Die schwach angeregten Cl<sub>2</sub>' können bei Eintritt einer Störung Cl-Atome bilden, ihr Energieinhalt reicht aber nicht aus, um beim Zusammentreffen mit H<sub>2</sub>-Molekülen diese aufzuspalten, falls der Wasserdampfdruck in dem Gasgemisch so klein ist, daß ein Cl eher ein zweites Atom als ein Wassermol. trifft. Tritt aber letzteres ein, so könnte die Rk. nach folgendem Schema verlaufen: im sichtbaren Licht, feucht:



im ultravioletten Licht (trocken):



In diesem letzteren Falle müßte die Ausbeute dem photochem. Äquivalentgesetz entsprechen, im ersteren Falle würde sich eine Kettenrk. ergeben. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 696—98. 1923. Göttingen, Univ.) HABERLAND.

Paule Laure Vanderstichele, *Die Molekularrefraktionen der Chlor-, Dichlor- und Chlorbromacetate*. Die Unters. ergab (erste Zahl = *t*; zweite Zahl = *D*.<sup>1</sup>; dritte Zahl = *n*<sub>D</sub><sup>1</sup>; vierte Zahl = Mol.-Befr. nach LORENZ-LORENTZ) für *Monochloroessigsäure* 65; 1,3703; 1,4297; 17,800; *Dichloroessigsäure* 19; 1,5691; 1,4667; 22,783; *Chlorbromessigsäure* 30,6; 1,9848; 1,5014; 25,761; *Monochloroacetylchlorid* 20 1,4177; 1,4535; 21,550; *Dichloroacetylchlorid* 16; 1,5315; 1,4638; 26,539; *Äthylchlorbromacetat* 24; 1,5857; 1,4659; 35,182; *Phenylacetat* 20; 1,0777; 1,5088; 37,684; *Phenylmonochloracetat* 44; 1,2202; 1,5146; 42,111; *Phenylidichloracetat* 52; 1,2967; 1,5103; 47,296; *Phenylchlorbromacetat* 52; 1,5289; 1,5322; 50,574; *p-Tolylacetat* 17; 1,0512; 1,5026; 42,178; *p-Tolylmonochloracetat* 35; 1,1840; 1,5150; 46,994; *p-Tolylidichloracetat* 64; 1,2381; 1,5027; 52,251; *p-Tolylchlorbromacetat* 63; 1,4626; 1,5242; 55,138. Die Verb. wurden dargestellt nach den früher angegebenen Verf. von CROMPTON u. VANDERSTICHELE, bezw. TRIFFIT (Journ. Chem. Soc. London 117. 691. 119. 1874; C. 1920. III. 408; 1922. I. 688). Für *Chlorbromacetylchlorid* sind die Werte etwas unsicher. Für die Fraktionen 132—135° wurden gefunden: *D*.<sup>19</sup> 1,9402; *n*<sub>D</sub><sup>19</sup> = 1,5030; [*R*]<sub>D</sub><sup>19</sup> = 29,232; für die Fraktion 135—139: *D*.<sup>18</sup> 1,9665; *n*<sub>D</sub><sup>18</sup> = 1,5060; [*R*]<sub>D</sub><sup>18</sup> = 28,989. *Chlorbromessigsäure*, Krystalle F. 250°, E. 23,8°, Kp. 210—212° (schwache Zers.). — Aus den obigen Mol.-Refr. geht hervor, daß der Ersatz eines H-Atoms durch Cl eine Erhöhung der Mol.-Refr. um ca. 4,645 bedingt, der Ersatz des 2. H am gleichen C-Atom eine weitere Erhöhung um 5,137 Einheiten u. der Ersatz dieses 2. H durch Br eine solche von 8,21 Einheiten hervorruft. In dieser Körperklasse verursacht also der Eintritt eines 2. Halogenatoms in die Chlormethylgruppe eine meßbare Exaltation der Mol.-Refr. (Journ. Chem. Soc. London 123. 1225—29. 1923. Bedford Coll.) OHELE.

Nina Wedeneewa, *Über Absorption und anomale Rotationsdispersion des Campherchinons*. Die Absorptionsbande des *Campherchinons*, F. 198°, liegt im blauen u. violetten Teil des Spektrums, während andere Banden im sichtbaren Spektrum nicht vorhanden sind. Untersucht wurden Lsgg. von 0,6913 g *Campherchinon* in 200 cem Toluol bei 17°. Die Verss. werden im monochromat. Licht

unter Verwendung verschiedener Ca-, Sr-, Ba- u. Na-Linien ausgeführt. Vf. führt experimentelle Messungen der *Rotationsdispersion* im Lippriebschen Polarimeter aus. Die Elliptizität wird im Bracepolarimeter und die Absorption im König-Martenschen Spektralphotometer gemessen. Die Rotationswerte liegen zwischen  $\rho = 0,210$  u.  $-1,652^\circ$  für  $\lambda = 640,9 \mu\mu$  bis  $504,2 \mu\mu$  u.  $d = 10$  cm. Aus den Elliptizitätsmessungen folgt die Entstehung einer rechten Ellipse, die Elliptizität ist positiv. Der Absorptionskoeffizient steigt von 0 ( $516,6 \mu\mu$ ) bis  $1,759$  ( $472,2$  u.  $467,8 \mu\mu$ ), um wieder bis  $0,251$  ( $407,8 \mu\mu$ ) zu sinken.

Vf. diskutiert die Ergebnisse vom Standpunkt der Drudeschen Theorie, berechnet den Aktivitätskoeffizienten  $f$  zu  $-1,7 \cdot 10^{-8}$  u. weist nach, daß der Absorptionstreifen des Campherchinons aus einer Anzahl enger Streifen zusammengesetzt ist. — Zum Schluß gibt er eine Methode an, die Phasendifferenz bequem mit Hilfe einer Glimmerplatte von unbekannter Phasendifferenz zu messen. Dieselbe Methode kann auch zu Dichroismusmessungen verwendet werden. (Ann. der Physik [4] 72. 122—40. 1923. Moskau.) LINDNER.

R. de Malleman, *Bestimmung der elektromagnetischen Doppelbrechung aktiver Flüssigkeiten*. Eine opt. akt. Fl. wird im elektr. oder magnet. Feld doppelbrechend (Kerr- u. Cotton-Moutoneffekt). Vf. weist darauf hin, daß die beobachtete Doppelbrechung durch das Zusammenwirken des angelegten Feldes einerseits, der drehenden Kraft der Fl. andererseits zu einer ellipt. Schwingung sich zusammensetzt; erst durch Analyse der so resultierenden Schwingung ist die „wahre“ elektromagnet. Doppelbrechung errechenbar. Aus dem Umstand, ob die experimentell ermittelten Doppelbrechungen für verschiedene Einfallswinkel der Polarisationssebene zur Feldrichtung sich mit den unter der Voraussetzung gegenseitiger Unabhängigkeit des Drehungsvermögens u. der elektromagnet. Doppelbrechung der Fl. errechneten Resultaten decken, wird zu entscheiden sein, ob diese Unabhängigkeit in der Tat besteht oder unter Einfluß des elektromagnet. Feldes auch das Drehungsvermögen selbst infolge einer Anisotropie der Moll. sich ändert. Die vorliegenden Versuchsergebnisse lassen diese Frage noch nicht eindeutig beantworten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 380—82. 1923.) FRANKENBURGER.

#### A<sub>2</sub>, Elektrochemie. Thermochemie.

Fritz Schröter, *Lichterzeugung durch angeregte Atome*. I. Im Anschluß an SKAUPY (Ztschr. f. Physik 12. 177; C. 1923. I. 1106) kommt Vf. zu folgenden Ergebnissen. Die in der positiven Lichtsäule der hergebrachten Entladungslampen stattfindende Zerstreuung der zugeführten, Energie wird verständlich durch die Impulsabgabe bei den gaskinet. Zusammenstößen der positiven u. der negativen Ionen mit neutralen Atomen, sowie durch „Stöße zweiter Art“, im Sinne der Theorie von KLEIN u. ROSSELAND (Ztschr. f. Physik 4. 46; C. 1921. III. 694), der angeregten Atomgebilde. (Vgl. FRANCK, Ztschr. f. Physik 9. 259; C. 1923. I. 719.) Es wird die Vorstellung einer *Resonanzlampe* entwickelt u. rechner. verfolgt, in welcher langsame Elektronen, die durch einen stark verd. einatomigen Metalldampf strömen, oberhalb des Resonanzpotentials unelast. mit den Metallatomen zusammenstoßen u. diese zur Lichtemission anregen. (Vgl. GROTRIAN, Ztschr. f. Physik 5. 148; C. 1922. III. 217.) Unter Berücksichtigung der Druckabhängigkeit des Wirkungsgrades der Resonanzstrahlung ergeben sich in Hg- u. in Na-Dampf bei genügender Verd. hohe Werte des Verhältnisses Strahlung/Stromleitung im Vergleich zum temperaturstrahlenden schwarzen Körper. (Vgl. LANDÉ, Ztschr. f. Physik 1. 196. 2. 87; C. 1922. III. 463. 589.) In der gedachten Anordnung muß die Entladung Raumladungscharakter besitzen. Der Einfluß des Raumladeeffekts wird berechnet. Es ergibt sich (in einatomigem Dampf oder in einem Edelgas) für die Beziehung zwischen der maximalen Stromdichte u. der Spannung ein  $V^{1/2}$ -Gesetz. Die Be-

rechnung der Wattaufnahmefähigkeit der Resonanzlampe liefert so verschwindende Stromdichten, bzw. so große Dimensionen des Entladungsraumes, daß die techn. Verwirklichung einer solchen Anordnung zunächst ausgeschlossen scheint. (Ztschr. f. Physik 15. 322—38. 1923. Berlin.) K. WOLF.

Samuel Glasstone, *Elektrolyse mit intermittierendem Strom*. Teil I. *Der Einfluß intermittierenden Stromes auf die Überspannung*. Die Überspannung, die bei der Elektrolyse von n.  $H_2SO_4$  u. n.  $NaOH$  mit intermittierendem Strom an Kathoden aus Pb, Ni, Cu, Sn, Fe, Cd, Sb, Pt, Al, Ag, Zn u. amalgamiertem Zn auftritt, wird gemessen, ebenso die anod. Überspannung an Pb, Ni, Sn, Fe, Cd, Pt, Zn u. Ag in n.  $NaOH$  u. an Pb, Ni, Fe, Pt u. Ag in n.  $H_2SO_4$ . Das Potential ist stets niedriger als bei konstantem Strom, oft 0,2—0,3 Volt, es treten Abweichungen bis zu 0,5 Volt auf. Mit steigender Stromdichte verringert sich die Potentialabnahme. Ein Hitzdrahtamperemeter zeigt stets einen etwas größeren Ausschlag als ein Drehspulensinstrument, ein Zeichen, daß in dem System Induktionsströme durch die Unterbrechung des Stromes entstehen. Auf diese läßt sich, wenigstens zum Teil, die Potentialänderung zurückführen. Die Stärke der Induktionsströme u. damit die Potentialerniedrigung müssen von der Leitfähigkeit der Lsg. u. der Selbstinduktion des Systems abhängen, was durch Verss. bestätigt wird. (Journ. Chem. Soc. London 123. 1745—50. 1923. Exeter, Univ.) HERTER.

William Blum und H. S. Rawdon, *Die Krystallform elektrolytisch abgeschiedener Metalle*. Für den Mechanismus der Krystallbildung bei der elektrolyt. Abscheidung von Metallen wird folgende Theorie wahrscheinlich gemacht: Die Entladung der Ionen u. die B. von Krystallen vollziehen sich in einem Prozeß, jedes Ion schlägt sich dort nieder, wo das Entladungspotential am niedrigsten ist. Dieses hängt ab von dem Lösungsdruck des Metalles u. der „effektiven“ Ionenkonz. der angrenzenden Flüssigkeitsschicht. Einzelpotential u. Lösungsdruck eines Metalles hängen ab 1. von dem hypothet. Lösungsdruck eines einzelnen Atoms u. 2. von dem „Orientierungspotential“. Hierunter verstehen Vf. die Verminderung des Lösungsdrucks, bezw. Erhöhung des Einzelpotentials durch B. von Krystallen. (Es wird mit der Abhängigkeit der Lösungsgeschwindigkeit in fl. Reagenzien von der Krystallgröße verglichen.) Zur B. von Krystallkeimen ist ein höheres Potential nötig als zur Anlagerung an bestehende Keime. Die bei der Elektrolyse entstehenden Krystallformen werden in drei Hauptgruppen eingeteilt, nämlich 1. alle vorhandenen Keime wachsen, 2. nur ein Teil von ihnen wächst, 3. keiner von ihnen wächst, u. der Einfluß von Konz. des Salzes u. der Ionen, Leitfähigkeit, Temp., Viscosität, Stromdichte u. Bewegung der Fl. auf die B. von Krystallen dieser Gruppen wird erörtert u. durch Abbildungen erhärtet. (Trans. Amer. Electr. Soc. 44. 245—67. 1923. Sep.) HERTER.

Allen D. Garrison, *Das Verhalten photovoltaischer Cuprooxydzellen*. Eine Cu-Elektrode mit einem Überzug von  $Cu_2O$  zeigt in neutralen Lsgg. von Alkalichloriden, Sulfaten oder Nitraten bei Belichtung gegenüber dem Elektrolyten Potentialwechsel. Bei Kombination von 2 derartigen Elektroden entsteht durch Belichtung der einen ein elektr. Strom. Werden die Elektroden bei der Belichtung gegenüber dem Elektrolyten positiver bezw. negativer, so liegt ein „positiver“ bezw. „negativer“ Lichteffect vor. Den Potentialwechsel der belichteten Elektrode, sowie die Änderung der Spannung in der photovoltaischen Zelle nennt Vf. „Photopotential“. Zum Vergleich von Photopotentialen dient zur Belichtung stets weißes Licht gleicher Intensivität. Vf. stellt die Elektroden durch Behandlung der blanken Cu-Elektroden mit  $CuCl_2$ -Lsg. her. Der entstehende  $CuCl$ -Überzug geht bei der Hydrolyse in W. in  $Cu_2O$  über. Durch mehrmalige Wiederholung wird der Überzug genügend dicht. Durch Änderungen gewisser Bedingungen lassen sich Wechsel der Photopotentiale hervorrufen. — 1. Eine  $Cu_2O$ -Elektrode, die nach Belichtung der gegenüber einer

neutralen Salzlsg. positiv ist, wird durch Verdichtung der Oxydhaut negativ. — 2. Wird der  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Überzug durch mehrtägiges Stehen einer Cu-Elektrode in einer neutralen Lsg. erzeugt, so hat die Elektrode einen schwachen positiven Lichteffect. Nach mehrwöchigem Stehen wird der Lichteffect allmählich stark negativ. Wesentlich schneller geht dieser Übergang durch elektrolyt.  $\text{O}_2$ -Entladung an der Cu-Elektrode vor sich. — 3. Bei mäßiger  $[\text{H}^+]$  im Elektrolyten bewirkt die Belichtung Potentialänderung der Elektrode, ohne daß weitere Einw. stattfindet, bis der Strom fließt. Die chem. Änderungen, die mit dem Strom eintreten, bewirken nach Beseitigung der Lichtquelle das Entstehen eines entgegengesetzt gerichteten Stromes. — 4. Hohe  $[\text{H}^+]$  bewirkt eine Zerstörung der  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Schicht unter B. von Cu u.  $\text{Cu}^{++}$ -Ionen gemäß:  $\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Cu} + \text{Cu}^{++} + \text{H}_2\text{O}$ . Im Dunkeln ist hierzu eine höhere  $[\text{H}^+]$  nötig als im Licht. — 5. Der durch die Belichtung erzeugte Strom fließt so, daß die  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Haut an der exponierten Elektrode allmählich zerstört wird. — 6. Eine  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Elektrode mit negativem Lichteffect gegenüber neutralen Lsgg. von  $\text{K}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{KCl}$  geht bei Vermehrung der  $[\text{H}^+]$  etwa durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{HCl}$  in eine solche mit positivem Lichteffect über. Ähnlich kann der positive Effect durch Verminderung der  $[\text{H}^+]$  in den negativen umgewandelt werden. — 7. Bei Elektroden mit dichtem  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Überzug u. entsprechenden stark negativen Lichteffecten (vgl. 1) kann durch Anwachsen der  $\text{Cu}^{++}$ -Konz. (Zufügen von  $\text{CuSO}_4$ ) der negative Effect zwar verringert, aber nicht in einen positiven Effect umgewandelt werden. Bei Elektroden mit positivem Effect bewirkt Hinzufügung von  $\text{Cu}^{++}$ -Ionen stets Umschlag in einen negativen Effect. — 8. Das anfängliche maximale negative Photopotential ist für niedrige Intensitäten annähernd proportional der Lichtintensität, oberhalb einer gewissen Lichtintensität ist es konstant u. wächst mit der Intensität nicht weiter an. Das anfänglich negative Photopotential, welches bei konstanter Belichtung erhalten wird, bleibt nicht bestehen, sondern nach einem Maximum vermindert es sich in einem Maße, welches von der Intensität abhängig ist. — 9. Im Gegensatz zum negativen Potential wächst das positive Photopotential bei wachsender Lichtintensität annähernd mit dem Logarithmus dieser Intensität. Das maximale positive Photopotential bleibt bei gleicher Belichtung konstant. — 10. Falls beide Elektroden einen positiven bzw. negativen Effect haben, kann durch monochromat. langwelliges Licht der negative Effect bzw. durch kurzwelliges Licht der positive Effect hervorgerufen werden. Durch Licht mittlerer Wellenlänge können beide Effekte, zuerst der negative bewirkt werden. Weiter ändert ein Anwachsen der  $[\text{H}^+]$  in der Lsg. die mittlere Einstellung gegen kurzwelliges Licht.

Vf. deutet die Ergebnisse im Gegensatz zu GOLDMANN (Ann. der Physik [4] 44. 901; C. 1914. II. 523) nicht vom Standpunkt der photoelektr. Theorien, sondern photochemisch. Im Einklang mit den elektrochem. Gesetzen nimmt Vf. die Gleichgewichtsrkk.  $\text{Cu}_2\text{O}_{\text{fest}} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O}_{\text{gel.}} \rightleftharpoons 2\text{Cu}^+ + \text{O}^-$  an. Die Belichtung ändert die Gleichgewichtskonstanten u. bewirkt eine Erhöhung der Löslichkeit des  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Diese Auffassung steht auch mit dem photochem. Gesetz EINSTEINS im Einklang. In ähnlicher Weise deutet Vf. die freiwillige Zers. feuchter Ag- bzw.  $\text{Cu}^1$ -Haloide im Licht etwa gemäß:  $2\text{CuCl} \rightarrow \text{Cu} + \text{CuCl}_2$ . Die Belichtung verursacht primär die Abtrennung der aufgeladenen Elemente in Form von Ionen, der dann die Einstellung eines elektrochem. Gleichgewichtes folgt. Nach Erreichung der Löslichkeitsgrenze entladen sich die Ionen freiwillig unter B. der Elemente. (Journ. Physical Chem. 27. 601—22. 1923. Houston [Texas].) LINDNER.

Hans Egnér, *Über die Leitfähigkeit von Gemischen starker Elektrolyte*. Die Leitfähigkeiten von  $\text{HCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$  u. von  $\text{HCl} + \text{NaCl}$ ,  $\text{HCl} + \text{LiCl}$ ,  $\text{HCl} + \text{CaCl}_2$ ,  $\text{KCl} + \text{LiCl}$ ,  $\text{MgCl}_2 + \text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2 + \text{NaCl}$  werden gemessen bei Konz. von 0,1—0,002-n., die der Gemische außerdem nach dem iso-

hydr. Prinzip berechnet. Die berechneten Werte sind stets etwas größer als die experimentellen, besonders bei höheren Konz. Am größten sind die Abweichungen bei dem System Säure-Salz, überschreiten aber in keinem Fall 2,2%. Durch Einführung einer Viscositätskorrektur nach den Werten von LANDOLT-BÖRNSTEIN (Physikal. Tabellen) werden die Differenzen etwas verringert. (Medd. Kgl. Vetenskapskad. Nobelinst. Bd. 6. No. 5. 8 Seiten. 1923.)  
HERTER.

I. Errera, *Studien über die Dielektrizitätskonstante kolloidaler Lösungen*. Ausführlichere Abhandlung über die bereits in der früheren Arbeit (vgl. Journ. de Physique et le Radium [6] 3. 401; C. 1923. III. 1130) mitgeteilten Resultate. (Journ. de Physique et le Radium [6] 4. 225–39. 1923.)  
BECKER.

George W. Morey, *Die Anwendung der Thermodynamik auf heterogene Gleichgewichte*. Vf. bietet in der vorliegenden Vortragsreihe eine Einführung in die bekannte Arbeit von GIBBS, die durch mehrere theoret. u. prakt. durchgeführte Beispiele einerseits illustriert, andererseits hinsichtlich ihrer umfassenden prakt. Brauchbarkeit ins rechte Licht gerückt wird. Einleitend werden die beiden Hauptsätze der Thermodynamik behandelt u. namentlich der zweite veranschaulicht mit Hilfe der Begriffe des Intensitäts- u. des Quantitätsfaktors. Die Einführung des Entropiebegriffs in die Gleichung des 1. Hauptsatzes ergibt die bekannte Verbindung beider Hauptsätze:

$$d\varepsilon = T dS - p dV \quad (1)$$

u. bei Berücksichtigung verschiedener Stoffarten im System die Beziehung:

$$d\varepsilon = T dS - p dV + \mu_1 d m_1 + \mu_2 d m_2 + \dots + \mu_n d m_n, \quad (2)$$

aus der sich die Definition des chem. Potentials ergibt. Die Integration u. allgemeine Differentiation von Gleichung (2) führt in Verbindung mit dieser selbst zu der von GIBBS als Gleichung (97) aufgestellten Beziehung:

$$0 = S dT - V dp + m_1 d\mu_1 + m_2 d\mu_2 + \dots + m_n d\mu_n,$$

welche die Intensitätsfaktoren als Variable enthält u. zur Phasenregel führt. Die Gültigkeit je einer solchen Gleichung für jede Phase eines zweiphasigen Einstoffsystems, z. B. H<sub>2</sub>O-Dampf führt ohne weiteres zur Clausius-Clapuyronschen Gleichung als ihrer Gleichgewichtskurve u. zeigt so Herkunft u. allgemeine Bedeutung dieser Beziehung, deren weitere Brauchbarkeit an mehreren Beispielen ausführlich gezeigt wird. Zum Schluß wird das Gebiet der verd. Lsgg. behandelt, die charakterist. Funktionen werden abgeleitet u. die Grenzen der rein thermodynam. Behandlungsfähigkeit dieser Systeme aufgewiesen. (Journ. Franklin Inst. 194. 425–84. 1922. Geophys. Lab. Washington [D. C.]  
KYROPOULOS.

Dimitri Konowalow, *Der Wärmewert von Kohlenstoffverbindungen*. Ist  $Q$  der in kcal ausgedrückte Wärmewert, wie er in der Bombe bei B. von fl. W. gefunden wird,  $h$  die Anzahl H-Atome im Mol, so ist der Nettowert  $P = Q - 5,3 \cdot h$ . Werden  $n$  Atome O zur Verbrennung benötigt, so ist  $P = n \cdot \pi$  (vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 50. 81; C. 1923. III. 651). Für viele homologe Reihen ist  $\pi$  konstant = 48,8. Enthält die Verb. die Gruppe COO, so ist die Anzahl der im Mol. vorhandenen O-Atome von  $n$  abzuziehen, bei NO<sub>2</sub>-Verbb. ist die Anzahl der O-Atome in Nitrogruppen zu  $n$  zuzuzählen. Die Differenz zwischen dem gefundenen u. dem nach obiger Formel berechneten Wärmewert ( $X$ ) ist die „thermische Charakteristik“ der Verb. Für  $X = 0$  ist der Wärmewert der Verb. vom „n. Niveau“. Für die CH<sub>3</sub>-Gruppe ergibt sich aus Reihen mit ganz verschiedenen therm. Charakteristiken im Mittel  $157 \pm 0,5$ . Für homologe Reihen, wo  $X = \text{konst.}$ , ist  $\pi = P/n = 48,8 \pm X/n$ ; also ist die Abweichung zwischen  $\pi$  u. 48,8 um so kleiner, je größer das Mol.-Gew. der Verb. ist. Der beste Wert für die therm. Charakteristik einer homologen Reihe ergibt sich aus den ersten (drei) Gliedern, falls diese von gleichem Aggregatzustand sind: Essigsäurereihe  $X = -6$ ; Acetonreihe  $X = +6$ ; feste gesätt. einbas. Säuren, deren Amide, Malonsäurereihe  $X =$

—12; Acetaldehydreihe  $X = +12$ ; Acetonitrilreihe  $X = +18$ ; also lauter positive oder negative Multipla von 6. Für Verb. mit nur einem C-Atom ergibt sich  $X$  zu + oder —3. Beim Übergang von  $C_1$  zu  $C_2$  tritt also eine Diskontinuität auf, bei den Alkoholen von 3, bei den Säuren von 9, entsprechend der Anzahl Valenzen, die mit O abgesättigt sind. Ähnlich beim Übergang von Aldehyd ( $X = 12$ ) zu Aceton ( $X = 6$ ). — Für HCN ist  $X = 33$ , für  $(CN)_2$ , 66, für  $(CH_2)_3N$  33, also  $X = 33$  pro N-Atom. Da  $X$  für fl. Blausäure = 27, für fl. Acetonitril = 18, nimmt  $X$  bei Substitution von H durch  $CH_3$  wie bei Ameisensäure  $\rightarrow$  Essigsäure um 9 ab. Die hohe Charakteristik für HCN kann nicht auf der  $C \equiv N$ -Bindung beruhen, da sie auch bei Trimethylamin auftritt. Ersetzt man NH durch  $N \cdot CH_3$ , so nehmen die  $X$ -Werte große negative Werte an. Die Steigerung von  $X$  beim Übergang von den Nitrilen zu den Carbylaminen (von 18 auf 40) rührt von den 2 weiteren Bindungen von N an C her. — Für die gesätt. zweibas. Säuren liegen die Verhältnisse anders als für die einbas.: Oxalsäure  $X = 0$ , Malonsäure  $X = -9$ , Bernsteinsäure  $X = -18$ ; bei weiteren Gliedern bleibt  $X$  konstant; es treten also wieder einfache Multipla von 3 auf; ebenso bei den Nitrilen: Malonnitril  $X = 45$ , Bernsteinsäurenitril  $X = 36$ . — In der Glykolreihe hat man für  $X$  nacheinander 6 ( $C_2$ ), 12 ( $C_3 - C_4$ ), 18 ( $C_5$  u.  $C_7$ ), also wenn  $n$  die Anzahl der C-Atome bedeutet, gilt für gerade  $n$   $X = 3n$ , für ungerade  $n$   $X = 3n \pm 3$ . — Bei den Zuckern sind die Verhältnisse etwas komplizierter: für Glucose ist  $X = 24$ , aber die B. von Polysacchariden entspricht keinen  $X$ -Werten, die Multipla von 3 sind. Man gelangt aber zu solchen, wenn man pro austretendes Mol. W. eine Hilfscharakteristik einführt. Man hat also im Gegensatz zu den anderen homologen Reihen keine konstanten  $X$ -Werte. — Für ungesätt. KW-stoffe steigt  $X$  für jede Stufe der Ungesättigtheit um 30, während sich bei ungesätt. Säuren kleinere u. inkonstante  $X$ -Werte (6, 12, 15, 18) ergeben. Eine additive Beziehung ist nicht zu erkennen. Außer bei Acrylsäure ( $X = 15$ ) finden sich Multipla von 6; für Malein- u. Fumarsäure ist der Unterschied der beiden  $X$  ebenfalls = 6. Multipla von 6 treten auch bei Säuren mit  $C \equiv C$ -Bindung auf. Bei den ungesätt. Ketonen u. Aldehyden erhöht sich  $X$  pro Doppelbindung u. CO-Gruppe um 12, nur bei Mesityloxyd um 6; gegen die gesätt. Verb. ergeben sich keine konstanten Inkremente, doch sind alle Inkremente Multipla von 6. — Für Cyclohexan u. seine Derivv. ist  $X = 0$ , für Bzl. u. alle seine Derivv. = 15, also nur halb so groß wie die therm. Charakteristik einer Äthylenbindung. Auch für ungesätt. Benzolderivv. ist  $X$  ein Multiplum von 15; eine Doppelbindung erhöht  $X$  um 15, eine Acetylenbindung um 30. Für eine zweite Phenylgruppe wächst  $X$  um abermals 15, für eine dritte aber um 30, für eine vierte nur um 15, für eine  $CH_3$ -Gruppe an Stelle einer dritten  $C_6H_5$ -Gruppe ebenfalls um 15. Einführung der  $NH_2$ - oder OH-Gruppe ändert die therm. Charakteristik kaum. Bei den Phenolestern ist  $X$  ein Multiplum von 15 (Anisol u. dgl. 30; Resorcindimethyläther 45; *i*-Safrol 60; Asaron 75; Vanillin 45; Piperonal 60). Die CO-Gruppe in aromat. Aldehyden erhöht  $X$  um 15, nicht um 12, wie bei den aliphat.; die Zahl 15 gilt auch für aromat. Keton, mit Ausnahme der Chinone, für die sich  $X$  nicht erhöht, falls die Einführung der CO-Gruppen das Mol. nicht von Grund aus verändert. Eine wie große Rolle die Symmetrie oder Unsymmetrie spielt, zeigt das Paar Anthrachinon u. Phenanthrachinon, für die sich  $X$  um 30 unterscheidet. — Für aromat. Hydrazine u. Diimine findet man hohe, nach Multiplis von 15 abgestufte  $X$ -Werte. Der Gruppe  $HN \cdot NH$  entspricht ein  $X$  von 45, der  $N : N$ -Gruppe 60 (wie bei der  $C : C$ -Gruppe). — Für organ. Säuren ergeben sich kleine, aber stets positive Werte für  $X$ , die nach 3 abgestuft sind. Esterifizierung erhöht  $X$  um 15. Die hydroaromat. Säuren entsprechen therm. ungefähr den betreffenden aliphat. Säuren mit gleicher Zahl von Doppelbindungen.

Wo Vf. keine Berechnungen gemacht hat, liegen ihm keine oder wenig sichere



Daten vor. Außer bei den Carbylaminen sind die  $X$  Multipla von 3 (6 oder 15), so daß man schreiben kann,  $P = 48,8n \pm 3S$ . Man kann 48,8 als den Wärmewert von amorpher Kohle, 3 als den Betrag für die Krystallisation ansehen. Die Diskontinuität beim Übergang des ersten Gliedes einer Reihe zum zweiten rührt von der verschiedenen starken Bindung in beiden Fällen her. Des öfteren treten Änderungen der therm. Charakteristik auf, wenn Bindungen zwischen mehrwertigen Atomen gelöst oder geknüpft werden. Sauerstoff u. Stickstoff, die C-Atome miteinander verknüpfen, erhöhen die therm. Charakteristik um 15. — Die *Bildungswärme einer organ. Verb* der  $h$  Atome H u.  $k$  Atome O enthält, ist  $q = 4,7h + 48,8k \mp X$ . Für O freie Verb. mit großer therm. Charakteristik ergeben sich große negative Bildungswärmen: z. B. für  $C_2H_2$  ist  $q = 9,4 - 60 = -50,6$ . Auch *Reaktionswärmen* lassen sich aus den therm. Charakteristiken leicht berechnen, ohne daß man die Bildungswärmen zu kennen braucht. Wird eine Verb. mit positivem  $X$  in eine solche von  $n$ . Niveau verwandelt, so werden  $X$  kcal-frei: da Cellulose ein hohes  $X$  hat, geht die Inkohlung unter Wärmeentw. vor sich, bis das  $n$ . Niveau erreicht ist. Verbraucht ein *Heizstoff* pro  $g$  l g Sauerstoff, so ist sein Wärmewert pro  $g$   $p = 3,05$  l. Die Gleichung gilt für Holz, als aus Cellulose mit hohem  $X$  bestehend, nicht. Für Kohlesorten u. Gemische aus Paraffinen u. Naphthenen findet man die Gleichung häufig innerhalb der Versuchsfehler bestätigt. (Journ. Chem. Soc. London 123. 2184—2202. 1923. Petrograd, Zentralstelle für Maß u. Gewicht.)

W. A. ROTH.

A<sub>2</sub> Kolloidchemie.

Harry B. Weiser, *Kupferoxydgallerten*. (Vgl. Journ. Physical Chem. 27. 501; C. 1923. III. 821.) Durch vorsichtiges Füllen gesätt. Lsgg. von Cu-Acetat,  $CuSO_4$ ,  $CuCl_2$  u.  $Cu(NO_3)_2$  entstehen keine Gallerten, sondern klumpige gelatinöse Ndd. mit überstehenden Fil. Gallerten bilden sich, wenn die Cu-Acetatlg. in Ggw. geringer Mengen von Sulfaten mit  $NH_4OH$ -Lsg. umgesetzt wird. Die günstigsten Bedingungen liegen für 25 ccm 0,75-n.  $Cu(C_2H_3O_2)_2$ -Lsg. bei 2 ccm 1-n.  $K_2SO_4$ -Lsg. + 5 ccm 3-n.  $NH_4OH$ -Lsg.  $K_2SO_4$  kann bei sonst gleichbleibenden Mengenverhältnissen durch  $CuSO_4$  oder  $(NH_4)_2SO_4$  ersetzt werden. Die so erhaltenen Gallerten sind nach 2 Wochen noch unzers. Vf. untersucht weiter den Beginn der Niederschlagsbildung bei der Einw. von  $NH_4OH$  auf Cu-Acetat allein u. in Ggw. von  $(NH_4)_2SO_4$ . Es sind für 25 ccm 0,75-n.  $Cu(C_2H_3O_2)_2$ -Lsg. 2,0 ccm 3-n.  $NH_4OH$ -Lsg. zur B. eines ganz schwachen Nd. nötig. Die erforderliche  $NH_4OH$ -Menge erhöht sich in Ggw. von 0,2 ccm 1-n.  $(NH_4)_2SO_4$ -Lsg. auf 3,0 ccm, in Ggw. von 0,4 ccm auf 3,5 ccm, während in Ggw. von 0,8 ccm bei 4—8 ccm 3-n.  $NH_4OH$ -Lsg. die B. des Nd. unterbleibt u. dafür direkt der blaue  $Cu-NH_3$ -Komplex entsteht. (Journ. Physical Chem. 27. 685 91. 1923. Houston [Texas].)

LINDNER.

Richard Bradfield, *Die Beziehung zwischen Wasserstoffionenkonzentration und Ausflockung kolloidaler Tonerde*.  $HCl$ ,  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$  u. Essigsäure flocken bei derselben  $[H^+]$  aus,  $p_H = 3,7-3,9$ , Zitronensäure erst bei höherer  $[H^+]$ ,  $p_H = 3,2$ . Bei Anwendung von Gemischen von  $KCl$  u.  $HCl$  bzw.  $KOH$  wächst die zur Koagulation nötige Elektrolytmenge langsam mit  $p_H$ , um zwischen  $p_H = 6,2$  u. 8,5 schnell auf den ca 10-fachen Wert anzusteigen. Bei weiterer Erhöhung der Alkalität bleibt sie konstant. Analog ist der Verlauf der Rk. bei Verwendung von  $K_2HPO_4$  statt  $KCl$ , doch tritt der steile Anstieg der Kurve früher ein, die benötigte Elektrolytmenge ist größer u. die Kurve hat ein zweites Minimum bei  $p_H = 9,5$ . Vielleicht liegt der Grund in der B. von Ionen  $HPO_4^{''}$  u.  $KHPO_4'$ . (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1243—50. 1923. Columbia, Landw. Vers.-Stat.)

HERTER.

James Brierley Firth und Fred Sheasley Watson, *Einige Faktoren, von denen die vollständige Sorption von Jod durch Kohle aus Chloroformlösung abhängt*. (Vgl. Journ. Soc. Chem. Ind. 42. T. 242; C. 1923. III. 1434.) Es wurde mit 4 Prä-

paraten von Zuckerkohle (Merck) gearbeitet, die folgende Vorbehandlung erfahren hatten: a) 3 Stdn. auf 100° erhitzt; b) 2 Stdn. auf 600° (Vakuum); c) 2 Stdn. auf 900° (Vakuum); d) Kohle b nach Behandlung mit Jod von diesem durch mäßiges Erhitzen u. Digestion mit alkoh. KOH befreit u. wie unter b) getrocknet. Die beiden letzten Präparate waren die wirksamsten. 4 g entfärbten 100 ccm  $\frac{1}{100}$ -n. J-Lsg. in 135 Min. bzw. 9 Stdn., die gleiche Menge  $\frac{1}{1000}$ -n. J-Lsg. in 30 Sek. Die durch völlige Entfärbung der Jodlsgg. erhaltenen Kohlepräparate gaben an reines Chlf. kein Jod ab. — In einer 2. Versuchsreihe wurde untersucht, wieviel Jod die Kohle bei der Behandlung mit Chlf. zurückhält, nachdem sie mit Jodlsgg. verschiedener Konz. und verschieden lange in Berührung gewesen war, jedoch ohne daß diese Lsgg. völlig entfärbt worden waren. Diese Menge ist nicht konstant, sondern wechselt mit der Konz. der Lsg., aus der das Jod absorbiert wurde, u. scheint dieser nahezu proportional zu sein. Vff. nehmen daher an, daß außer dem Jod auch das Lösungsm. absorbiert wird. (Journ. Chem. Soc. London 123. 1219. 1923. Nottingham, Univ.)

OHLE.

## B. Anorganische Chemie.

Frank E. Hartman, *Neuer Fortschritt in der Ozondarstellung mittels Hochspannungsentladungen*. (Vgl. Journ. Soc. Chem. Ind. 42. T. 117; C. 1923. IV. 92.) Die Ausbeute an O<sub>3</sub> sowie seine Konz. lassen sich beträchtlich steigern durch Anwendung von Hochfrequenzströmen u. Überdruck (vgl. auch STARKE, Diss. 1922. Danzig). (Trans. Amer. Electr. Soc. 44. 295—306. 1923. Sep.)

HERTER.

William C. Bray und Robert S. Livingston, *Die katalytische Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd in einer Brom-Bromid-Lösung und eine Untersuchung des beständigen Zustandes*. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in saurer Lsg. oxydiert Br' zu Br<sub>2</sub> u. reduziert Br<sub>2</sub> zu Br'. Es stellt sich ein „beständiger Zustand“ ein, bei dem die Konz. von Br<sub>2</sub>, Br' u. H' konstant bleiben u. der Endeffekt eine katalyt. Zers. von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ist, deren Geschwindigkeit bei 25° u. [H'] > 0,2-n. durch die Gleichung gegeben ist:

$$-dH_2O_2/dt = 0,0140 [H_2O_2] [H'] [Br']$$

Das Verhältnis der beiden Reaktionsgeschwindigkeiten bei [H'] < n ist  $R = [Br_2] : [H']^2 [Br']^2 = 0,20$ . Bei Erniedrigung der Temp. wächst R allmählich; im Sonnenlicht nimmt es einen sehr niedrigen Wert an. Aus den Messungen geht hervor, daß die Zers. des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nur durch die beiden genannten Rkk. bedingt ist. Intermediär bildet sich wahrscheinlich HBrO; die B. von HBrO<sub>3</sub> ist nicht beobachtet worden. — Die Best. des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in bromidhaltiger Lsg. geschah durch Zugabe von KMnO<sub>4</sub> bis zur Rotfärbung, Entfärbung mit KJ u. Best. des ausgeschiedenen Jods mit Thiosulfat. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1251—71. 1923. Berkeley [Cal.])

HERTER.

C. W. Foulk und Marion Hollingsworth, *Eine Präzisionsmessung der Zusammensetzung des konstant-siedenden Gemisches von Chlorwasserstoff und Wasser*. Bei den Bestst. wurden alle Vorsichtsmaßregeln der Harvard-Schule angewandt. Innerhalb der einzelnen Serien war die größte Abweichung 1:4000. Bei einer

Druck (mm Hg)	% HCl (Vakuumgewicht)	Luftgewicht des Destillats, das 1 Mol HCl (Vak.-Gew.) enthält, in g
770	20,197	180,407
760	20,221	180,193
750	20,245	179,979
740	20,269	179,766
730	20,293	179,555

Destillationsgeschwindigkeit von 3—4 ccm/Min. u. 750 mm Hg enthält das Gemisch 20,245% HCl. Bei geringerer Geschwindigkeit ist der Gehalt etwas größer. Zur Darst. von Standardlsgg. wird empfohlen, wss. HCl, D. 1,1, mit einer Geschwindigkeit von 3—4 ccm/Min. zu destillieren. Nachdem  $\frac{3}{4}$  des Gemisches abdest. sind, wird das konstant siedende Gemisch aufgefangen, doch sollen immer 50—60 ccm Fl. im Destillationsgefäß bleiben. Die Zus. des Destillats ergibt sich dann aus umstehender Tabelle. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1220—28. 1923. Columbus [Ohio], Univ.)

HESTER.

Ludwig Moser und Robert Herzner, *Die Darstellung von reinem Ammoniak*. Die Rkk.  $Mg_3N_2$  (fest) +  $6H_2O$  (fl.) =  $3Mg(OH)_2$  +  $2NH_3$  + 269 920 cal. u.  $Ca_3N_2$  (fest) +  $6H_2O$  (fl.) =  $3Ca(OH)_2$  +  $2NH_3$  + 261 640 cal. (Wärmetönungen von Vf. berechnet) sind so stark exotherm, daß bei Zugabe von W. zu dem Nitrid ein Teil des  $NH_3$  infolge örtlicher Überhitzung in  $N_2$  u.  $H_2$  zerfällt. Besser ist die Ausbeute bei Eintragen des grob gepulverten Nitrids in vorgekühltes W., beispielsweise im Einwurfsapp. nach MOSER u. DOCTOR (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 118. 284; C. 1922. I. 176). Aus  $Mg_3N_2$  wird so 99,95%ig, aus  $Ca_3N_2$  99,85%ig.  $NH_3$  erhalten. Der Rest ist  $H_2$ , herrührend von Metallspuren im Nitrid. Die Darst. aus AlN bietet gegenüber den genannten keine Vorteile. — Die Verbrennung von techn. Ammonsalzen auf nassem, kombiniert mit Verbrennung auf trockenem Wege, gab für ein  $(NH_4)_2SO_4$  einen Gehalt von ca. 0,4% C, für ein  $NH_4Cl$  ca. 0,6%. Nach STAS (Unters. über die Gesetze der chem. Proportionen, übersetzt von ARONSTEIN, 49) oder nach RICHARDS, KÖTHNER u. TIEDE (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 61. 322; C. 1909. I. 724) gereinigtes  $(NH_4)_2SO_4$  enthielt kein C. Auch nach der Rk. von HARVEY u. SPARKS (Journ. Soc. Chem. Ind. 37. 41; C. 1919. II. 473) war Pyridin nicht nachzuweisen. Aus techn. Ammonsalzen kann man ohne vorherige Reinigung reines  $NH_3$  gewinnen durch Überleiten des Gases über aktive Kohle, die Pyridin quantitativ absorbiert. Die aktive Kohle wird durch Tränken von Tannenzölwürfeln mit  $ZnCl_2$ -Lsg., Trocknen u. Abdest. des  $ZnCl_2$  bei 700° dargestellt, wobei gleichzeitig Verkohlung eintritt. Die Reaktivierung der Holzkohle geschieht am besten durch Überleiten eines kräftigen, feuchten Luftstromes bei Wasserbadtemp. (Monatshefte f. Chemie 44. 115—22. 1923. Wien, Techn. Hochsch.)

HESTER.

F. Halla und K. Hirschko, *Zur Kenntnis des Systems Ammonnitrat-Ammoniak (Diverssche Flüssigkeit)*. Die Vf. untersuchten die Verflüssigung von  $NH_4NO_3$  durch gasförmiges  $NH_3$ . Die Menge des absorbierten  $NH_3$  wurde aus der Gewichtszunahme der mit gewogenen Nitratmengen gefüllten U-Röhren mit Glashähnen oder in einer im Original abgebildeten u. beschriebenen Form ermittelt; der Endwert wurde durch Titration des in W. gel. Röhreninhalts kontrolliert. Die Diverssche Fl. ist bei einem  $NH_3$ -Totaldruck von 1 Atm. nur bis zu  $23,7 \pm 0,7^\circ$  stabil, darüber ist sie nur als übersätt. Lsg. existenzfähig. Das System bildet einen einfachen Fall eines binären heterogenen Gleichgewichts nach der Klassifikation ROOZEBOOMS (Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkt der Phasenlehre, II. Heft, 1 Teil, Tafel I). Das p-x-Diagramm dieses Systems für p = 0,34 Atm. wurde annähernd ermittelt. Durch Ggw. von Luft wird der E. nach höheren Nitratkonz. verschoben. Es ist daher bedenklich, bei derartigen Unterss. den Partialdruck durch ein indifferentes Gas zu erniedrigen. Alle älteren Angaben lassen sich widerspruchlos zusammenfassen. Die allotropen Formen des Nitrats ergaben keine verschiedenen Absorptionsgeschwindigkeiten. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 127. 137—52. 1923. Wien, Gewerbeförderamt.)

JUNG.

Elizabeth Gilchrist, *Die langsame Oxydation des Phosphors*. Verss. der Vf. über die Oxydation des P ergeben, daß diese ohne ein sichtbares Leuchten vor sich gehen kann u. daß eine Lumineszenzerscheinung nur bei einer gewissen mini-

malen Rk.-Geschwindigkeit auftritt. Es handelt sich dabei wahrscheinlich um die Oxydation des  $P_2O_3$ , welche bedeutend langsamer vor sich geht als die Oxydation des gelben P. Geht die Oxydation in der Gasphase vor sich, so kann bei stärkerer Konz. des P-Dampfes ein intermittierendes Leuchten eintreten. Bei einem Druck von etwa einer Atm. wird die Rk.-Geschwindigkeit durch zunehmendem Partialdruck des  $O_2$  verringert u. kann bis unter den Punkt herabgedrückt werden, bei welchem das Leuchten einsetzt. Ggw. von  $O_3$  bedingt eine intensivere Lumineszenz, u. es scheinen Spuren notwendig zu sein, um die Rk. in Gang zu bringen. Mit zunehmendem Partialdruck von Wasserdampf erreicht die Rk.-Geschwindigkeit ein Maximum u. fällt dann rasch ab. Zunehmende Temp. beschleunigt die Oxydation. Bei zeitlich langer Reaktionsdauer hört die Leuchterscheinung auf. Dies mag seine Ursache darin haben, daß die Temp. abfällt, bzw. der  $O_2$ -Druck sinkt, so daß die Rk.-Geschwindigkeit zu klein wird. Mischt man den reagierenden Gasen andere, chem. indifferentere Gase zu, so können diese sowohl als positive, wie auch als negative Katalysatoren, aber auch nur als Verdünnungsmittel wirken. Doch rührt die vergiftende Wrkg. einiger dieser Katalysatoren, wie  $CS_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $N_2O$ , nicht davon her, daß sie mit  $O_3$  in Rk. treten u. diesen zerstören, oder daß sie die Verdampfung des P verhindern. (Proc. Roy. Soc. Edinburgh 43. 197—215. 1923. Edinburgh, Univ.)

BECKER.

Gerhart Jander und Arthur Simon, *Zur Kenntnis der Antimonpentoxyhydrat*. (Vgl. JANDER, Kolloid-Ztschr. 23. 122; C. 1919. I. 270.) Vff. stellten 3 verschiedene Antimonsäuren dar:  $S_0$  durch Eintropfen von  $SbCl_5$  in k. Chlorwasser.  $S_{100}$  ebenso durch Eintropfen in sd. W. u.  $S_{80}$  durch Eintragen von  $SbCl_5$  in konz.  $HNO_3$ . Alle 3 Säuren, sowohl bei der isothermen Entwässerung, als auch beim Trocknen durch Erwärmen geben ihr W. kontinuierlich ab; für die Existenz von 6-, 5-, 4- usw. Hydrate finden sich keine Anhaltspunkte.  $S_0$  gibt ihr W. langsamer als  $S_{80}$ , diese langsamer ab als  $S_{100}$ . Alle 3 Hydrate nehmen Alkalisalze aus Lsgg. auf. Während aber  $S_{100}$  bei einer bestimmten Konz. verhältnismäßig wenig absorbiert, nimmt  $S_0$  mehr auf,  $S_0$  am meisten. Die Absorption von  $H_3PO_4$  ist sehr viel größer bei  $S_0$  als bei  $S_{80}$  u.  $S_{100}$ . Die Aufnahme der Dampfspannungsisothermen geschah im Vakuumapp. vgl. ZSIGMONDY, BACHMANN u. STEVENSON, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 75. 189; (C. 1912. II. 320) in einem Thermostaten nach der Vorschrift von BACHMANN (ABDERHALDEN, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. III, Teil 2). Die 3 Antimonsäuren weisen das charakterist. Hysteresisgebiet der volumbeständigen Gele mit verfestigten Gelwänden auf.  $S_0$  besteht aus feinsten Teilchen u. hat ein engporiges, capillares Hohlraumsystem, die  $S_{100}$  lagert sich aus größeren Teilen zusammen und hat auch ein Hohlraumsystem;  $S_{80}$  nimmt eine Zwischenstellung ein. — Das W. läßt sich durch andere Fl., A., Bzl. usw., ersetzen. Die von einem Gel maximal aufgenommenen Mengen Fl. verhalten sich zueinander wie die D.D. Feine Suspensionen der Antimonsäuren sind negativ aufgeladen. Im Nernst-Coehnschen Überführungsgapp. wandern sie zur Anode. — Nach 6 Stdn. war  $S_0$  in HCl in der Kälte vollkommen l,  $S_{80}$  u.  $S_{100}$  bildeten milchweiße Fl.; beim Erwärmen ging  $S_{80}$  mit Opaleszenz,  $S_{100}$  schwach trüb in Lsg. Nach 36 Stdn. löste sich  $S_0$  träger,  $S_{80}$  u.  $S_{100}$  konnten erst nach langem Kochen gel. werden. Nach einigen Wochen waren alle drei unl. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 127. 68—82. 1923. Göttingen, Univ.)

JUNG.

H. v. Wartenberg und H. Kannenberg, *Über die Entflammungstemperatur von Wasserstoffknallgas*. Die Zündtemp. von Knallgasen liegen um so höher, je weniger h. Wände einen katalyt. Einfluß ausüben können. Andererseits erfolgt bei genügend großer Gasgeschwindigkeit überhaupt keine Zündung, da offenbar kein genügender Wärmeübergang stattfindet. Vff. lassen daher  $H_2$  u.  $O_2$  aus kleinen Öfen in Form h. Strahlen in  $CO_2$  austreten u. sich beim Aufeinander-

prallen mischen. Die Temp. der Öfen oder die Strömungsgeschwindigkeit der Gase wird solange gesteigert, bis sofort beim Aufeinanderprallen Explosion erfolgt. Die Temp. der Strahlen wird vorher in ihrem räumlichen Abfall mit Thermoelementen abgetastet. Während der Verss. werden die Strahlen nach der Schlierenmethode beobachtet. Feste katalyt. wirkende Wände werden also völlig vermieden. Die eigentlichen Entzündungstemp. bestimmen Vf. auf 2 Wegen: 1. Die Strömungsgeschwindigkeit beider Gase wird konstant gehalten u. so groß gewählt, daß sich die Schlieren genau in der Mitte treffen. Dann wird die Temp. der Heizkörper so gesteigert, daß immer beide Strahlen in der Mitte die gleiche Erhöhung der Temp. erfahren. 2. Bei konstanter Temp. der Heizkörper wird die Strömungsgeschwindigkeit u. damit der Temp.-Abfall verändert, wodurch andere Teile der Strahlen mit anderen Temp. in die Mischungsstelle verlegt werden. Beide Methoden ergeben übereinstimmend  $642^{\circ}$  als Zündtemp., während bisher als höchster Wert  $560-590^{\circ}$  beobachtet wurden. Das angewandte Mischungsverhältnis ist etwa  $3\text{H}_2 + \text{O}_2$  mit einigen Abweichungen, die aber unwesentlich sind, da sich automat. bei der Mischung irgendwo das Gemenge mit der niedrigsten Zündtemp. einstellt, von wo aus dann die Verpuffung einsetzt. — Zur Kontrolle bestimmen Vf. die *Entzündungstemp. von  $\text{CS}_2\text{-O}_2$ -Gemischen*, die so tief liegt, daß sie durch feste Wände kaum katalyt. beeinflußt wird. Vf. ermitteln  $236^{\circ}$ ; der Wert liegt nahe der von DIXON (Journ. Chem. Soc. London 75. 600 [1899]) gefundenen Temp.  $232^{\circ}$ . (Ztschr. f. physik. Ch. 105. 205—10. 1923. Danzig, Techn. Hochschule.) LINDNER.

Walther Meissner, *Der Einfluß von Anfangsdruck und Vorkühltemperatur bei der Verflüssigung des Wasserstoffs*. Auf Grund der Zustandsgleichung von  $\text{H}_2$  wird der günstigste Anfangsdruck bei der Verflüssigung im Linde-Hampsonischen App. ermittelt. Ist die Vorkühltemp.  $80^{\circ}\text{K}$ ., so beträgt dieser Druck 165 Atm. u. die verflüssigte Menge ist  $17,7\%$  der durchströmenden gleich; bei  $66,4^{\circ}\text{K}$ . sind diese Größen 161 Atm. u.  $26,6\%$ . (Ztschr. f. Physik 18. 12—25. 1923. Charlottenburg, Phys.-techn. Reichsanst.) BIKERMAN.

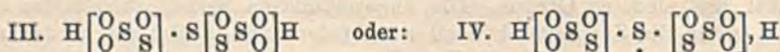
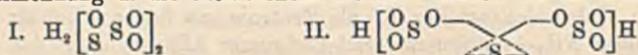
Wilhelm Biltz und Werner Hansen, *Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. XX. Über Ammoniakate der Alkalimetallhalogenide*. (XIX. vgl. HÜTTIG u. MARTIN, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 125. 269; C. 1923. I. 1005.) Von den bisher beschriebenen Verb. konnte  $\text{NaCl}\cdot 2,5\text{NH}_3$  nicht aufgefunden werden. Die Zus. der  $\text{NaJ}$  Verb. entsprach bei tiefen Temp.  $\text{NaJ}\cdot 4,5\text{NH}_3$ . —  $\text{LiBr}\cdot \text{NH}_3$ ;  $\text{LiBr}\cdot 2\text{NH}_3$ ;  $\text{LiJ}\cdot 4\text{NH}_3$ ;  $\text{NaCl}\cdot 5\text{NH}_3$  u.  $\text{KBr}\cdot 4\text{NH}_3$  wurden aufs neue untersucht u. gemessen. Außerdem wurden folgende Verb. neu dargestellt:  $\text{LiCl}$  mit 5 u.  $6,5\text{NH}_3$ ;  $\text{LiBr}$  mit 5 u.  $6,5\text{NH}_3$ ;  $\text{LiJ}$  mit 1, 2, 3, 5,  $5,5$  u.  $7\text{NH}_3$ ,  $\text{NaBr}$  mit  $5,25$  u.  $5,75\text{NH}_3$ ,  $\text{NaJ}$  mit  $4,5$  u.  $6\text{NH}_3$ ,  $\text{KJ}$  mit 4 u.  $6\text{NH}_3$ ,  $\text{RbBr}$  mit  $3\text{NH}_3$ ,  $\text{RbJ}$  mit  $6\text{NH}_3$ . Bei der Darst. wurde das Alkalisalz in fl.  $\text{NH}_3$ , wenn nötig unter längerem Erwärmen, gel. Um ein Verspritzen zu vermeiden, wurde bei den Verss. eine besondere Düse (Abbildung im Original) verwendet.  $\text{LiCl}$  wurde unter  $\text{HCl}$  in einem Platinschiffchen entwässert u. geschmolzen; die Schmelze ließ sich unter  $\text{CO}_2$  ablösen.  $\text{LiBr}$  wurde in einem U-Rohr im Paraffinbad unter  $\text{H}_2$ ,  $\text{Br}$  u.  $\text{HBr}$  getrocknet.  $\text{LiJ}$  griff Glas u. Platin an; Schmelzen im Rosetiegel unter  $\text{H}_2$  führte zu bei keinem genügend reinen Präparat. Das Verf., das W. durch  $\text{NH}_3$  zu ersetzen u. dieses zu vertreiben, führte zum Ziele. — Der Zers.-Druck des *Lithiumchloridtetrammins* entspricht den Werten von BONNEFOI (Ann. Chim. et Phys. [7] 23. 317; C. 1901. II. 396). Die Nachprüfung der Angaben BONNEFOIS durch Manger ergab, daß man durch Synthese ein *Monaminlithiumbromid* von höherem Zers.-Druck erhält als durch Abbau. Die Gruppe der höheren *Lithiumjodidammoniakate* über  $4\text{NH}_3$  wird durch Erwärmen erhalten, die niedere durch Abbau; das Tetrammin kann direkt aus den Bestandteilen erhalten werden. Das Heptammin ist nur bis  $-60^{\circ}$ ,  $5,5$ -Ammin nur bis  $-50^{\circ}$  nachweisbar. Das Pentammin ist bis über  $0^{\circ}$  beständig. Von einem

Wechsel der Zers.-Drucke beim Tetrammin (vgl. EPHRAIM, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 236; C. 1919. I. 702) bemerkten Vff. nichts. In allen Valenzisobaren besteht eine Diskontinuität, die beim Jodid u. Bromid bei der Valenzzahl 4, beim Chlorid 3 liegt. Beim LiJ bedingt sie die Unterscheidung niederer u. höherer Ammoniakatel. Die niederen bilden sich um das Li' als Zentrum mit hoher Affinität; als Zentrum für eine weitere  $\text{NH}_3$ -Addition mit viel geringerer Affinität dient das höchste Ammoniakat der niederen Gruppe. Die ungewöhnlichen Koordinationszahlen 5, 5,5, 6,5 u. 7 geben die Summe funktionell verschiedener Moll. Bei den niederen Ammoniakaten unterscheiden sich die Zers.-Tempp. von Verb. gleichen  $\text{NH}_3$ -Gehaltes sehr stark nach dem Anion; bei den höheren ist die Natur des Anions von untergeordneter Bedeutung — Die Verss. (von Manger) bestätigten die Ergebnisse von JOANNIS (C. r. d. l'Acad. des sciences 112. 337 [1891]) über *NaCl-Ammoniakat*; die Existenz eines 2,5-Ammins (vgl. FRIEDRICHES, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 116. 141; C. 1921. IV. 166) ließ sich nicht nachweisen. Beim *NaBr* treten jedesmal als Bodenkörper gut krystallisiert die Phasen  $\text{NaBr} \cdot 5,25 \text{NH}_3$  u.  $\text{NaBr} \cdot 5,75 \text{NH}_3$  auf. Der Begriff der Mischverb. kann zur Erklärung nicht herangezogen werden. Beim *NaJ* zeigen die Isothermen das *Hexammin* u. das *4,5-Ammin* an; bei 0° verschiebt sich die Zus. der letzten Phase nach dem Tetrammin hin. — Die Isotherme enthält kein Anzeichen einer Verb. von *KCl* mit  $\text{NH}_3$ ; *KBr-Tetrammin* ist zu erkennen, beim *KJ* treten *Hexammin* u. *Tetrammin* auf. Wie beim  $\text{LiJ} \cdot 4 \text{NH}_3$  hüllt bei schnellem Abbau das nächst niedrige Ammoniakat die ursprüngliche Phase so ein, daß deren Druck nicht zur Geltung kommt. — Zwischen *RbCl* u.  $\text{NH}_3$  konnte keine Rk. beobachtet werden; *RbBr* bildet ein *Triammin* (F.  $-70^\circ$ ), *RbJ* ein *Tetrammin* (F.  $-63^\circ$ ). — *CsCl* u. *CsBr* reagieren nicht mit  $\text{NH}_3$ ; *CsJ* l. sich in  $\text{NH}_3$ ; beim Abbau krystallisiert *CsJ* aus; der Druck der gesättigten Lsg. liegt tiefer als der von reinem  $\text{NH}_3$ . — Die Fähigkeit,  $\text{NH}_3$  zu binden, wächst vom Cs bis zum Li einerseits u. von den Chloriden zu den Jodiden andererseits. Das tritt auch in der Mannigfaltigkeit der Verb., im  $\text{NH}_3$ -Gehalt des höchsten Ammoniakats u. in der Festigkeit der Bindung hervor; Hand in Hand damit geht die Löslichkeit in fl.  $\text{NH}_3$ . Die Ammoniumsalsze schließen sich hinsichtlich des Einflusses des Halogens an. Der Satz: Je kleiner das Atomvol. des Kations, desto größer die Fähigkeit zur Komplexbildung, findet in den Verss. eine starke Stütze. Zur Schaffung einer Stereochemie der Rk. zwischen Alkalisalz u.  $\text{NH}_3$  fehlt die Kenntnis der Gitter der Ammoniakate. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 127. 1—33. 1923. Hannover, Techn. Hochschule.)

JUNG.

F. Martin und L. Metz, *Über Energiegehalt und Konstitution der Kaliumpolythionate*. Die *Bildungswärmen* des  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_8$ ,  $\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_8$ ,  $\text{K}_2\text{S}_5\text{O}_8$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_8$  u.  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  wurden durch calorimetr. Messung der Verbrennungswärme bestimmt. Am besten gewinnt man die reinen Salze aus wss. Lsg. durch A. Die Verbrennung ist im verdichteten  $\text{O}_2$ , auch bei Zusatz von Oxydationsmitteln unvollkommen. Durch Mitverbrennen von Mg oder Ca konnte der Umsatz quantitativ gestaltet werden. Mit steigendem S-Gehalt fallen die Bildungswärmen der Kaliumpolythionate ab. Bei graph. Darst. (Abszisse: S-Gehalt u. Ordinate: Bildungswärme) liegen die Punkte für die echten Polythionate, für Penta-, Tetra- u. Trithionat auf einer geraden Linie. Dagegen ist der Energieunterschied zwischen Trithionat u. dem sogenannten Dithionat größer als der zwischen den eigentlichen Polythionaten, ein Grund zu Auffassung als *Unterschwefelsäure* (vgl. RIESENFELD u. FELD, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 119. 225; C. 1921. I. 243). Die Aufnahme von atomarem S in statu nascendi ist exotherm, die Aufnahme von molekularem S endotherm. Aus diesem Grunde gelingt es nicht, mit molekularem S aus  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  u.  $\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_8$  das höhere Polythionat herzustellen, u. ist der in der „Wackenroderschen Fl.“ gebildete molekulare S an der B. der Polythionsäuren unbeteiligt. Vff. formulieren mit RIESENFELD u. FELD

die *Tetrathionsäure* nach I., was der Überschwefelsäure entspricht. Die *Trithionsäure* hat dementsprechend Formel II. Sie ist als  $H_2S$  aufzufassen, dessen H-Atome durch  $SO_3H$ -Gruppen substituiert sind. Dem entspricht die Rk. mit  $CuSO_4$ . Der genet. Zusammenhang u. die thermochem. Befunde führen für die *Pentathionsäure*



zu den Formeln III. oder IV., so daß ein homopolar gebundenes S entweder zwischen oder an den Brückenschwefel tritt. Dasselbe ist leicht abspaltbar. Die Konstitutionsbilder als zweikernige Gebilde, deren Zentralschwefelatom die Koordinationszahl 4 besitzt, lehnen sich eng an die Formeln von MENDELEJEFF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 3. 870 [1870]) u. BLOMSTRAND (Chemie der Jetztzeit, 258) an. Sie werden auch durch die Messung physikal.-chem. Konstanten von HERTLEIN (Ztschr. f. physik. Ch. 19. 314 [1896]) gestützt. Für die Farblosigkeit der Polythionate ist vielleicht der hohe O-Gehalt die Ursache. Merkwürdig ist die Festigkeit, mit der das K-Pentathionat seine  $1\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser feithält. — Vers. nach der Salzerschen Rk. (vgl. RASCHIG, Ztschr. f. angew. Ch. 33. 260; C. 1920. II. 163), festes Pentathionat herzustellen, schlugen fehl. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 127. 83—100. 1923. Darmstadt, Techn. Hochsch.) JUNG.

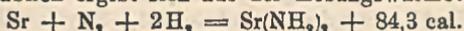
**A. Guntz und F. Benoît, Über die Verbindungswärme der Erdalkalimetalle mit Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff.** In Anbetracht der wenig übereinstimmenden Literaturangaben bestimmen Vff. die *Verbindungswärmen von Ca, Li, Sr u. Ba gegenüber  $O_2, H_2$  u.  $N_2$* . Vff. wenden die Methode von MUTHMANN, WEISS u. METZGER (LIEBIGS Ann. 335. 137; C. 1907. II. 1390) an u. verbrennen Ca im Strom von komprimiertem  $O_2$ . Die erhaltenen Werte schwanken je nach Anwendungsform u. Herkunft des Ca sowie nach der Natur des Trägers zwischen 127,2 u. 153,6 cal. Die im allgemeinen zu tief liegenden Werte sind zum Teil auf Verunreinigungen des Ca (z. B. durch  $CaCl_2$ ) sowie auf unvollständige Verbrennung zurückzuführen. Die zu hoch ausgefallenen Werte von MUTHMANN u. METZGER (160 cal. im Durchschnitt) führen Vff. auf Verunreinigungen des elektrolyt. gewonnenen  $O_2$  mit  $H_2$  zurück. Vff. bestimmen nun die Oxydationswärme indirekt aus der Lösungswärme in wss. HCl-Lsg. Es ergibt sich:  $Ca + O = CaO + 152,7$  cal;  $Sr + O = SrO + 141,6$  cal u.  $Ba + O = BaO + 134,04$ . Der entsprechende Wert für Li ist  $+143,3$ .

Vff. bestimmen weiter die Bildungswärme des  $SrH_2$  indirekt durch die Zers. des Hydrides in wss. HCl-Lsg.  $Sr + H_2 = SrH_2 + 42,2$  cal u. in ähnlicher Weise die Bildungswärme des  $BaH_2$ , erhalten aus Ba u. reinstem  $H_2$  im Vakuum bei  $400^\circ$ , zu  $+40,36$  cal, für  $CaH_2 = +46,6$  cal u.  $LiH = +43,2$  cal. Die Bildungswärmen der Hydride wie die der Oxyde sinken also bei steigendem At.-Gew.

Die Verbindungswärme von  $Sr_2N_2$  mit 95,4 cal bestimmen Vff. ebenfalls indirekt aus der Lösungswärme in wss. HCl-Lsg. Das Nitrid wird durch Überleiten von reinem  $N_2$  über metall. Sr allerdings stets mit Verunreinigungen von 2—4% Metall u. Spuren Oxyd erhalten. Sehr schwer ist  $Ba_2N_2$ , leidlich rein darzustellen. Die Darst. durch Erhitzen von Ba im  $N_2$ -Strom führt zu Prodd. mit nur 75—80%  $Ba_2N_2$ . Vff. halten die gleichzeitige von B. von  $Ba_3N$  für möglich, zumal selbst bei  $900^\circ$  im Vakuum kein Ba abdestilliert. Auch durch Einw. von  $N_2$  auf  $BaH_2$  u. Ba-Amalgam entstehen nur unreine Nitride. Die reinsten Prodd. werden bei Verwendung möglichst kleiner Ba-Körnchen u. bei langsamer Erhitzung in völlig  $O_2$ -freiem  $N_2$  erhalten. Die Absorption beginnt bei  $190^\circ$ . Die Temp. wird während eines Tages auf  $250^\circ$  gesteigert, 2 Tage zwischen  $250^\circ$  u.  $370^\circ$  gehalten u. dann in einem Tage auf  $500^\circ$  erhöht. Die so erhaltenen Prodd. enthalten 95—96% reines  $Ba_2N_2$ .

Aus der Lösungswärme in wss. HCl-Lsg. ergibt sich  $Ba_3 + N_2 = Ba_3N_2 + 93,88$  cal. Die entsprechende Verbindungswärme bezogen auf ein Metallatom (bezw. auf 2 Li-Atome) sind: Ca 37,1; Li<sub>2</sub> 33,0; Sr 31,8; Ba 31,3; sie sinken also wieder mit steigendem At.-Gew.

Zur Darst. des  $Ca(NH_2)_2$  gehen Vf. vom  $Ca(NH_2)_6$  aus, welches durch freiwillige Zers. ein genügend reines Prod. liefert. Durch Behandlung von Ca mit  $NH_3$  entsteht stets hydridhaltiges Amid. Aus der Lösungswärme in wss. HCl-Lsg. ergibt sich mittelbar:  $Ca + N_2 + 2H_2 = Ca(NH_2)_2 + 93,0$  cal. — Im Gegensatz dazu entsteht  $Li(NH_2)$  leicht aus Li im  $NH_3$ -Strom bei 400°. Aus der Lösungswärme in wss. HCl-Lsg. ergibt sich:  $Li_2 + N_2 + 2H_2 = 2LiNH_2 + 86,72$  cal. — Bei der Zers. von  $Sr(NH_2)_6$  im Vakuum entsteht neben  $Sr(NH_2)_2$  sehr viel  $SrH_2$ . Bei der Einw. von  $NH_3$  auf Sr bei 12 kg Druck u. variabler Temp. u. Reaktionsdauer entstehen Prodd. von verschiedener Reinheit. Bei 20° u. 3 $\frac{1}{2}$ -std. Einw. entsteht 92,7%  $Sr(NH_2)_2$  + 5,5%  $SrH_2$ , bei 360—380° u. 1.-std. Einw. 65,9%  $Sr(NH_2)_2$  + 33,4  $SrH_2$ . Ein reines Prod. erhalten Vf. durch Einw. von  $NH_3$  auf Sr bei -30° u. Zers. des entstandenen  $Sr(NH_2)_6$  durch langsames Ansteigen der Temp. bis auf Zimmertemp. Wie üblich ergibt sich aus der Lösungswärme:



$Ba(NH_2)_2$  entsteht leicht bei Einw. von  $NH_3$  auf Ba. Die B. der Verb. beginnt bei 200° u. wird bei 300° sehr lebhaft. Während 3.-std. Einw. auf 350—370° ist die Umwandlung beendet. Das entstandene Prod. ist sehr rein. Aus der Lösungswärme in wss. HCl-Lsg. ergibt sich:  $Ba + N_2 + 2H_2 = Ba(NH_2)_2 + 80,24$  cal. — Beim Erhitzen von  $LiNH_2$  bei 450—475° im Vakuum entsteht das Imid  $Li_2NH$ . Aus der Lösungswärme ergibt sich mittelbar:  $Li_2 + N + H = Li_2NH + 52,63$  cal. — Ähnlich verhält sich  $Ba(NH_2)_2$ , welches beim Erhitzen im Vakuum auf Temp. zwischen 340 u. 420° in das gelbe poröse Imid  $BaNH$  übergeht. Aus der Lösungswärme ergibt sich:  $Ba + N + H = BaNH + 54,4$  cal. — Besonders auffällig bei den Einw. von  $NH_3$  ist das verschiedene Verh. von Li u. Ba einerseits u. Ca u. Sr andererseits. (Ann. de Chimie [9] 20. 5—33. 1923) K. LINDNER.

Wilhelm Biltz und Wilhelm Klemm, *Über die elektrolytische Leitfähigkeit geschmolzenen Scandiumchlorids*. Vf. nehmen die Best. von  $k$  des  $ScCl_3$  in einem besonderen, von M. LANDGRAF hergestellten Quarzgefäße, welches in einem Heräus-Ofen erhitzt wurde, vor. Es werden während der Abkühlungsperiode gefunden bei 959°:  $k = 0,51$ , bei 969°:  $k = 0,55$ . Während der Anheizperiode bei 981°:  $k = 0,57$ , bei 991°:  $k = 0,59$ . Für  $ScCl_3$  unter Druck gemessen, F. 490°. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 131 22—26. 1923. Hannover, Techn. Hochschule.) ULMANN.

N. Isgarischew und A. Obrutschewa, *Ein Beitrag zur Kenntnis der Anomalien des Chroms und seines Verhaltens gegen Wechselstrom bei der Elektrolyse*. Die Auflag. des Cr in Säuren beginnt nur nach einer „Induktionsperiode“, welche durch vorherige Einw. der Oxydationsmittel vergrößert, durch Einw. von Halogenionen verkürzt wird. — Bei Wechselstromelektrolyse in n.  $H_2SO_4$  löst sich Cr hauptsächlich als  $Cr^{+++}$ , aber auch sechswertig. Unter der Gleichstromwrkg. geht Cr hauptsächlich sechswertig in die Lsg. über. Bei gemeinsamer Wrkg. beider Ströme bilden sich  $Cr^{+++}$ -Ionen ungefähr in derselben Menge, wie bei der Wechselstromelektrolyse allein; die Anzahl der  $CrO_4^{--}$ -Ionen bleibt hinter der bei der Gleichstromwrkg. erzeugten zurück. Die entsprechenden Verss. in n. KOH geben keine reproduzierbaren Ergebnisse, weil die Elektroden sich mit einer dicken Hydroxydschicht bedecken. In n. KCl löst sich relativ mehr sechswertiger Cr u. weniger dreiwertiger, als in n.  $H_2SO_4$ . — Die Passivität des Cr meint Vf., KISTIAKOWSKY (Nernst-Festschrift 1912) folgend, durch B. einer kolloiden Oxydhaut erklären zu können. (Ztschr. f. Elektrochem. 29. 428—34. 1923. Moskau, Karpow-Inst. f. Chemie.) BIKERMAN.

**E. H. Riesenfeld**, *Über Sulfito-Ammino-Kobaltiate*. (Vgl. RIESENFELD u. KLEMENT, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 124. 1; C. 1922. III. 1330) An Hand älterer Arbeiten bespricht Vf. die komplexen  $\text{Co}^{2+}$ -Sulfite. Er unterscheidet Monosulfito-, Disulfito- u. Trisulfitosalze, deren Kationen bezw. Anionen zahlreiche reine Ammintypen oder gemischte Ammin-Aquotypen aufweisen. — Zusammen mit Walther Petrich stellt Vf. eine Reihe neuer Kobaltiate dar. *Monosulfitopentamminkobaltisulfit*,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_3]\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , durch Luftyxydation einer Lsg. von 20 g  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in 60 ccm 25%ig.  $\text{NH}_4\text{OH}$  u. Einleiten von  $\text{SO}_2$  unter Eiskühlung. Aus 5%ig.  $\text{NH}_4\text{OH}$  dunkelbraune Prismen. Mit h. konz.  $\text{HCl}$  wird die konz. wss. Lsg. indigoblau unter Auskrystallisieren von *Purpureochlorid*,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , rein erhalten durch Fällen der Lsg. in 2%ig.  $\text{NH}_4\text{OH}$  durch konz.  $\text{HCl}$ . — *Ammoniumtransdisulfitotetramminkobaltiat*,  $(\text{NH}_4)[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_3)_2]$ , durch Luftyxydation einer Lsg. von 20 g  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in 200 ccm 10%ig.  $\text{NH}_4\text{OH}$  u. Sättigen der filtrierten Lsg. mit  $\text{SO}_2$ . Aus 10%ig.  $\text{NH}_4\text{OH}$  (höchstens 60°) hellgelbe, sechseckige Blättchen. — *Ammoniumtransdisulfitodiäthylendiaminkobaltiat*,  $(\text{NH}_4)[\text{Co en}_2(\text{SO}_3)_2]$ , aus 4 g der vorigen Verb. in 12 ccm einer 20%ig. wss. Diäthylendiaminlsg. bei höchstens 60°. Aus 2%ig. Essigsäure gelbe Blättchen. Mit Strychninratlsg. entsteht das *Strychnintransdisulfitodiäthylendiaminkobaltiat*, Strych.  $\text{H}[\text{Co en}_2(\text{SO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , von dem durch Umkrystallisieren aus 50%ig. wss. A. 4 Fraktionen hergestellt werden. Die opt. Unters. der 1. u. 4. Fraktion gibt gleichmäßig für 0,2%ig. Lsgg. im 2 dm-Rohr  $\alpha_D = -0,12^\circ$ ;  $[\alpha]_D = -30^\circ$ ;  $[\text{M}]_D = -219^\circ$ . — *Ammoniumtransdisulfitodipropylendiaminkobaltiat*,  $(\text{NH}_4)[\text{Co pn}_2(\text{SO}_3)_2]$ , aus 5 g Tetramminsalz, 5 ccm W. u. Propylendiaminsalz (30°). — *Ammoniumdisulfitotransdiamminkobaltiat*,  $(\text{NH}_4)[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{SO}_3)_2]$ , aus Ammoniumcisdisulfitotetramminkobaltiat bei 150°. Die Farbe schlägt von rosa in blau um. — *Strychnindisulfitotransdiamminkobaltiat*, Strych.  $\text{H}[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{SO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , aus 50%ig. wss. Aceton, Nadeln. Die 1. u. 4. Fraktion geben die gleichen Daten für eine 0,1%ig. Lsg. in der 2 dm-Röhre.  $\alpha_D = -0,14^\circ$ ;  $[\alpha]_D = -70^\circ$ ;  $[\text{M}]_D = -437^\circ$ . — Aus dem Diamminsalz u.  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  in W. entsteht bei 60° *Ammoniumdioxalodiamminkobaltiat*,  $(\text{NH}_4)[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , welches mit 80%ig. mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  gesätt. A. abgeschieden wird. — *Ammoniumtrisulfitotriamminkobaltiat*,  $(\text{NH}_4)_3[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{SO}_3)_3]$ , durch Luftyxydation einer Lsg. von 10 g  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in 30 ccm 7%ig.  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Nach Zugabe von 5 ccm 25%ig.  $\text{NH}_4\text{OH}$  wird filtriert u. unter Eiskühlung  $\text{SO}_2$  eingeleitet. Es scheidet sich Kobaltitrisulfitotriamminkobaltiat (s. unten) aus, dessen Filtrat bei 12 mm Druck auf die Hälfte eingedampft wird. Nach 3 Tagen hat sich die Trisulfitoverb. in braunroten, 8 eckigen Säulen abgeschieden. — *Kobaltitrisulfitotriamminkobaltiat*,  $\text{Co}[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{SO}_3)_3]$ , Nebenprod. der vorigen Verb., in W. u. organ. Lösungsm. unl.,  $\text{HCl}$  u.  $\text{NaOH}$  zersetzen in der Hitze.

Die  $\text{SO}_3$ -Gruppe besetzt in der Regel nur eine Koordinationsstelle. Nur falls auf andere Weise nicht alle Koordinationsstellen eingenommen werden, besetzt die  $\text{SO}_3$ -Gruppe mitunter 2 Stellen, oder die Koordinationszahl geht von 6 in 4 über. Die Verss. sprechen mehr für die Erhaltung des hexaedr. Baus der Mol, so daß Vf. annimmt, daß die  $\text{SO}_3$ -Gruppen umklappen u. 2 Koordinationsstellen besetzen. (Medd. Kgl. Vetenskapsakad. Nobelinst. 6. No. 6. 1—21. 1923.) LINDNER.

**Wilhelm Biltz** und **Erwin Birk**, *Dichtemessungen an einigen einfachen und komplexen Nickel- und Kobaltsalzen*. Zwecks Berechnung der Gitterkonstanten haben Vf. die D.D. der Ni- u. Co-Halogenide u. ihrer Hexamine bestimmt.  $\text{NiCl}_2$  wurde durch Erhitzen eines Präparates in einem Cl-haltigen  $\text{HCl}$ -Strom u. Umsublimieren oder durch Abbau des Hexamins dargestellt,  $\text{NiBr}_2$  analog,  $\text{NiJ}_2$  aus dem Hexamin;  $\text{CoCl}_2$  u.  $\text{CoBr}_2$  wie das Nickelsalz ohne Sublimation;  $\text{CoJ}_2$  durch Erhitzen eines Co-Schwammes aus Kobaltoxalat im  $\text{HJ}$ -Strom. Im extremen Vakuum ist  $\text{CoJ}_2$  sublimierbar. Die Hexamine wurden auf nassem Wege bereitet (vgl.



Cu-haltige Lsgg. entstehen 1. aus Cu u. 5-n. KOH bei Luftzutritt, 2. aus CuO bezw. Cu(OH)<sub>2</sub> u. KOH, 3. durch Elektrolyse von 5-n. oder 10-n. NaOH oder KOH zwischen Cu-Elektroden mit hoher Stromdichte. Die auf diese Weisen dargestellten Lsgg. zeigen gleiche Eigenschaften. Sie verhalten sich wie wahre Lsgg., die einzige Kolloidrk., die sie geben, ist, daß sie von halbdurchlässigen Membranen u. von Filtrierpapier nicht hindurchgelassen werden, was durch chem. Einw. der Substanzen auf die Lsg. erklärt wird. Bei längerer Versuchsdauer ist das Filtrat derartiger Lsgg. auch blau. Bei der Elektrolyse mit zur Zers. der Alkalihydroxyde nicht ausreichender Spannung scheidet sich zunächst an der Kathode Cu ab, später verarmt der Kathodenraum an Cu<sup>2+</sup>-Ionen u. die Cu-Konz. im Anodenraum steigt. Es schlägt sich CuO an der Anode nieder, gleichzeitig entweicht O<sub>2</sub>. Unter der Anode sammelt sich ein Nd. von CuO. Wahrscheinlich enthalten die Lsgg. Cuprate, die sich bei Verf. 2 gemäß  $\text{CuO} + 2\text{OH}' \rightarrow \text{CuO}_2'' + \text{H}_2\text{O}$  u. bei Verf. 3 gemäß  $\text{Cu} + 2\oplus = \text{Cu}''; \text{Cu}'' + 4\text{OH}' \rightleftharpoons \text{CuO}_2'' + 2\text{H}_2\text{O}$  bilden dürften. Die Löslichkeit der Cuprate ist gering; die größten Cu-Konz., die mit 5-n. bezw. 10-n. NaOH nach dem elektrolyt. Verf. erhalten werden, sind 0,0720 bezw. 0,2400 g Cu in 100 ccm. Das K-Salz scheint leichter l. zu sein. Die Abscheidung von CuO an der Anode wird durch die Gleichung  $\text{CuO}_2 \rightarrow \text{CuO} + \text{O}$  erklärt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1237—43. 1923. Swarthmore.)

HERTER.

Rudolf Lang, *Über die Reaktion zwischen komplexen Cuprisalzlösungen und Kaliumcyanid.* Die Vorgänge, die der Entfärbung komplexer, besonders ammoniakal. Cu-Salzlsgg. durch KCN zugrunde liegen, sind noch nicht ganz aufgeklärt. Die Rk. zwischen komplexen Cu-Salzlsgg. u. KCN besteht in der Hauptsache aus der Red. u. aus dem Vorgang der Komplexbildung. Der letzte Vorgang ist von der Konz. der CN' abhängig, die auch den Umfang der Red. beeinflusst, u. führt zur B. von Cu(I) Komplexverbb., deren CN-Gehalt weniger als 2 CN-Gruppen bis zu 4 CN-Gruppen auf ein Cu-Atom betragen kann. Die Rkk. werden von den CN', OH', H', NH<sub>4</sub>' u. HCO<sub>3</sub>' u. außerdem von den Temp. beeinflusst. Zur Unters. der Rkk. verwendet Vf. die von ihm angegebene jodometr. Best.-Methode von Cu<sup>(I)</sup> neben Cu<sup>(II)</sup> (vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 120. 181; C. 1922. IV. 109). Die untersuchten Cu-Lsgg. enthalten CuSO<sub>4</sub> mit Seignettesalz oder NH<sub>4</sub>OH allein u. in Ggw. weiterer Zusätze wie KOH, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. NaHCO<sub>3</sub>·H', NH<sub>4</sub>' u. HCO<sub>3</sub>' vermindern die Konz. der CN', während die OH' die Konz. der CN' erhöhen. Die von TREADWELL u. v. GIBSEWALD (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 38. 92; C. 1904. I. 1070) gemachte Annahme der B. bestimmter Komplexe bei der Entfärbung ammoniakal. Cu-Salzlsgg. durch KCN u. Deutung der Schwankungen durch Rückbildung zu Cyanid durch die Alkalität widerlegt Vf. durch die Tatsache, daß das bei der Red. des Cu<sup>(II)</sup>-Salzes entstehende (CN)<sub>2</sub> beim Durchleiten durch 1/2-n. KOH nur in Spuren zu KCN umgesetzt wird. Diese geringe Rückbildung wird bei weitem durch die verschiedenartige Komplexbildung übertroffen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 130. 151—60. 1923. Brünn, Deutsche techn. Hochschule.)

K. LINDNER.

Kurt Lindner, Emma Haller und Herbert Helwig, *Über die Chloride des zweiwertigen Molybdäns, Wolframs und Tantals.* II. Mitteilung. *Das 3-Molybdän-6-chlorid und seine Derivate.* (I. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1458; C. 1922. III. 118 u. Dissertationen Berlin 1922 u. 1923.) Vf. untersuchen die Einw. von luftfreiem COCl<sub>2</sub> auf reinstes Mo-Pulver im Temp.-Intervall zwischen 400—1000°. Unterhalb 520° wird langsame Einw. u. B. von MoCl<sub>5</sub> beobachtet. Das MoCl<sub>5</sub> scheint sich sekundär aus MoCl<sub>3</sub> infolge Red. durch das entstehende CO zu bilden. Bei 520° fängt die Entstehung von Mo<sub>3</sub>Cl<sub>8</sub> an, die zwischen 610—620° ihr Optimum erreicht. Daneben tritt bis 590° MoCl<sub>5</sub>, von dieser Temp. ab MoCl<sub>3</sub> auf. Oberhalb 670° entsteht nur MoCl<sub>3</sub>. Die Ausbeute an Mo<sub>3</sub>Cl<sub>8</sub> bei 610—620° beträgt 10%,

doch kann das zurückgewonnene Mo stets wieder verarbeitet werden.  $\text{COCl}_2$  läßt sich mit geringerem Erfolg durch die Dämpfe von  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$  u. Trichloräthylen ersetzen, die mit N über das auf  $600^\circ$  erhitzte Mo-Pulver geleitet werden.

Das Chlorid u. die wasserfreien Derivate.  $\text{Mo}_2\text{Cl}_6$  läßt sich aus dem Chlorierungsprod. durch ein Gemisch von 95 Teilen A. + 5 Teilen Ä. extrahieren. Die goldgelbe Lsg. gibt im Vakuum die lichtgelbe Verb.  $\text{Mo}_2\text{Cl}_6 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , ll. in A., unl. in Ä. Der A. ist der Verb. nicht ohne Zers. zu entziehen. Vff. nehmen Konstitutionsalkohol an. W. hydrolysiert, HCl löst. In alkoh. Lsg. lassen sich mit alkoh.  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. 2 Cl-Atome nachweisen. Vff. vermuten einen Übergang des Nichtelektrolyten  $\text{Mo}_2\text{Cl}_6$  in das Salz  $[\text{MoCl}_4 \cdot n \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]_2\text{Cl}_2$ . — Aus dem Filtrat der AgCl-Fällung in A. entsteht durch Überschuß von Ä.  $\text{Mo}_2\text{Cl}_4(\text{NO}_2)_2$ , bezw. bei 24-stdg. Stehen ohne Ä.-Zusatz  $\text{Mo}_2\text{Cl}_4(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Bei  $100^\circ$  im  $\text{CO}_2$ -Strom geht die letzte Verb. in ein Chloroxyd über. — Durch Einleiten von  $\text{NH}_3$  in die gesätt. alkoh. Lsg. von  $\text{Mo}_2\text{Cl}_6$  in Ggw. des doppelten Vol. Ä. entsteht das hellgelbe Diammin  $\text{Mo}_2\text{Cl}_6(\text{NH}_3)_2 \cdot 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Oberhalb  $100^\circ$  zersetzt sich die Substanz.

Die Chlorosäure u. ihre Derivate. Wasserhaltige Agenzien führen  $\text{Mo}_2\text{Cl}_6$  stets in Verb. über, die wenigstens primär Konstitutionsw. enthalten. Die Konst. der mit wss. HCl entstehenden Chlorosäure  $\text{H}[\text{Mo}_2\text{Cl}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  bestätigen Vff. Beim Entwässern im HCl-Strom entsteht  $\text{Mo}_2\text{Cl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  mit einem fest gebundenen Mol. W.  $\text{H}[\text{Mo}_2\text{Cl}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  ist sl. in W. u. Alkoholen. Die wss. Lsg. hydrolysiert nach wenigen Sek. unter B. von Ndd, die je nach den Fällungsbedingungen verschieden sind. Die Ndd. enthalten quantitativ alles Mo, während Cl zum Teil als HCl in Lsg. bleibt. Auf Grund von Cl-Best. im Filtrat der Ndd. stellen Vff. fest, daß in konz. Lsgg. 1 Cl, in mäßig verd. Lsgg. 2 Cl, u. in sehr verd. Lsgg. 3 Cl abgespalten werden. In der alkoh. Lsg. von  $\text{H}[\text{Mo}_2\text{Cl}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  werden mit alkoh.  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. 3 Cl abgeschieden.  $[\text{Mo}_2\text{Cl}_7]$  bildet einen stark komplexen, nicht ionisierbaren Neutralteil. — Aus den alkoh. Lsgg. von  $\text{H}[\text{Mo}_2\text{Cl}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  entstehen durch Neutralisieren mit Lsgg. von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  in den entsprechenden Alkoholen wl. kristallisierte Pyridiniumsalze.  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{H}[\text{Mo}_2\text{Cl}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  geht bei  $36^\circ$  in die  $\text{CH}_3\text{OH}$ -freie Verb. über.  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{H}[\text{Mo}_2\text{Cl}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  geht bei  $100^\circ$  in die A.-freie Form über. Nach Unterss. von Kalb kristallisiert die  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ -Verb. in gelb durchsichtigen, rechteckigen Blättchen, deren Ecken abgestumpft sind. Die  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Verb. zeigt rechteckige Blättchen ohne Eckenabstumpfung. Diese Kristalle wandeln sich besonders bei Erschütterung in gelb durchsichtige doppelbrechende Kristalle um, die in 2 Formen auftreten. Weitere kristallograph. Angaben vgl. Orig. —  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{H}[\text{Mo}_2\text{Cl}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot \frac{1}{2} \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  geht bei  $100^\circ$  in die  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ -freie Verb. über. Aus Isobutylalkohol, Propylalkohol, Glycerin, Phenol, Cyclohexanol, Methylcyclohexanol u. Benzylalkohol entstehen ebenfalls kristallisierte Pyridiniumsalze. — Aus Lsgg. von  $\text{H}[\text{Mo}_2\text{Cl}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  in alkoh. HCl entstehen mit  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  regulär kristallisierende Verb., deren Atomverhältnis Mo : Cl zwischen 3 : 7 u. 3 : 9 liegt. Vff. isolierten  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3\text{Mo}_2\text{Cl}_{15} \cdot 2 \text{aq}$ ;  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{H}_2\text{Mo}_2\text{Cl}_8 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ;  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_5\text{H}_2\text{Mo}_2\text{Cl}_{17} \cdot 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ;  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3\text{H}_2\text{Mo}_2\text{Cl}_{15} \cdot 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{N} \cdot 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (Überschuß von  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$  bei der Fällung) u.  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3\text{H}_2\text{Mo}_2\text{Cl}_{15} \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  (aus Chlorosäure in  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ). Die Verb. gehen bei Erhitzen in  $\text{CO}_2$  unter Abgaben von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl}$ ,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ , A. usw. durchweg in die Verb.  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{H}[\text{Mo}_2\text{Cl}_7]$  über, die sich von dem ersten Pyridiniumsalz der Chlorosäure durch das fehlende Mol. Konstitutionswasser unterscheidet. — Aus Lsgg. von  $\text{H}[\text{Mo}_2\text{Cl}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  in alkoh. HCl entstehen durch Fällen mit Lsgg. von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl}$  in alkoh. HCl im Überschuß die Verb.  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3\text{H}_2\text{Mo}_2\text{Cl}_8 \cdot 3 \text{CH}_3\text{OH}$ ,  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3\text{H}_2\text{Mo}_2\text{Cl}_8 \cdot 3 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  u.  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2 \cdot \text{H}_2\text{Mo}_2\text{Cl}_8 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ . Die Verb. gehen beim Erhitzen durchweg in die Verb.  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3\text{H}[\text{Mo}_2\text{Cl}_7]$  über. Vff. formulieren die therm. Zers. der Salze chlorreicherer Chlorosäuren gemäß:



Durch Umsetzen von Lsgg. von Lsgg. der  $H[Mo_3Cl_7 \cdot H_2O] \cdot 3H_2O$  in wss. HCl mit konz. wss. Chloridlsgg. entstehen ebenfalls Salze der konstitutionswasserfreien Chlorosäure. Auch diese fassen Vff. als Abbauprod. Cl-reicher Verb. auf.  $K[Mo_3Cl_7] \cdot 3H_2O$ , Tafeln, geht bei  $36^\circ$  in die wasserfreie Verb. über.  $NH_4[Mo_3Cl_7] \cdot 1,5H_2O$ , aus  $40\%$  ig.  $NH_4Cl$ -Lsg. lanzenförmige Kristalle, verliert bei  $100^\circ$  das W.  $C_2H_5N \cdot H[Mo_3Cl_7] \cdot C_2H_5OH$ , verliert den A. bei  $36^\circ$ .  $C_2H_5NH_2 \cdot H[Mo_3Cl_7] \cdot 9H_2O$  verliert bis  $36^\circ$  das W.  $CO(NH_2)_2 \cdot H[Mo_3Cl_7] \cdot 3H_2O$ , verliert bis  $36^\circ$  2 Mol.  $H_2O$ , bis  $78^\circ$  den Rest  $C_2H_4(NH_2)_2 \cdot H_2[Mo_3Cl_7]_2 \cdot 6H_2O$  verliert bis  $36^\circ$  4 Mol.  $H_2O$ , bis  $100^\circ$  den Rest.  $(C_2H_{11}N_3)_2 \cdot H_6[Mo_3Cl_9]_3 \cdot 45H_2O$  verliert bis  $78^\circ$  das W. Aus dem geringen Überschuß des verwendeten salzsauren Triaminopropans erklären Vff. die anomale Zus. — Br-substituierte Chlorosäuren.  $H[Mo_3Cl_4Br_3 \cdot H_2O] \cdot 3H_2O$  durch Behandlung alkal. Lsgg. von  $Mo_3Cl_4(OH)_2 \cdot aq$  mit  $40\%$  ig. überschüssiger HBr, Blättchen. Die Verb. verliert bis  $140^\circ$  HBr u. W u. geht in  $Mo_3Cl_4Br \cdot H_2O$  über.  $H_2[Mo_3Cl_4Br_4 \cdot 4H_2O] \cdot 2H_2O$ , aus  $Mo_3Cl_4(OH)_2 \cdot aq$  mit HBr. Geht bis  $36^\circ$  in die erste Säure, bis  $140^\circ$  in  $Mo_3Cl_4Br \cdot H_2O$  über. — Salze bromsubstituierter Chlorosäuren sind wie die chlorosäuren Salze darstellbar.  $C_2H_5N \cdot HMo_3Cl_4Br_3 \cdot 2C_2H_5N \cdot 3C_2H_5OH$ , beim Erhitzen im  $CO_2$ -Strom entsteht  $C_2H_5N \cdot H[Mo_3Cl_4Br_3]$ .  $K_4Mo_{12}Cl_{36}Br_9 \cdot 16H_2O$ , aus  $H[Mo_3Cl_7 \cdot H_2O] \cdot 3H_2O$ -Lsg. mit KBr. Möglicherweise isomorphes Gemisch  $K[Mo_3Cl_4Br_3] + 3K[Mo_3Cl_7] + aq$ . Tafeln.

Das Hydroxyd u. seine Derivate. *Krystallisiertes*  $[Mo_3Cl_4 \cdot 2H_2O](OH)_2 \cdot 6H_2O$  stellen Vff. aus schwach alkal. Lsg. von  $H[Mo_3Cl_7 \cdot H_2O] \cdot 3H_2O$  oder  $Mo_3Cl_6$  u. gesätt.  $NH_4Cl$ -Lsg. dar. Goldgelbe Kristalle. Bildet in verschiedenen Temp.-Gebieten verschiedene Hydrate. Beim Erhitzen bis  $35^\circ$  bildet sich  $[Mo_3Cl_4 \cdot 2H_2O](OH)_2 \cdot H_2O$ , von  $67$ – $100^\circ$   $[Mo_3Cl_4 \cdot 3H_2O](OH)_2$  zwischen  $200$  u.  $300^\circ$  das Oxyd  $[Mo_3Cl_4 \cdot 2H_2O]O$ . Das Konstitutionswasser ist nur unter Zerstörung des Komplexes zu entfernen. — Die amorphe Verb.  $[Mo_3Cl_4 \cdot 2H_2O](OH)_2 \cdot aq$  entsteht bei der Hydrolyse von  $H[Mo_3Cl_7 \cdot H_2O] \cdot 3H_2O$  mit viel W. oder aus den alkal. Lsgg. dieser Säure oder von  $Mo_3Cl_6$  mit Essigsäure oder  $H_2CO_3$ . Das gesamte W. schwankt bei verschiedenen Darst. zwischen  $4$  u.  $20$  Mol. Bis  $100^\circ$  verliert die Verb. das lose gebundene und adsorbierte W. unter B. von  $[Mo_3Cl_4 \cdot 2H_2O](OH)_2$ , oberhalb  $200^\circ$  bildet sich wieder das Oxyd. — Die Hydrolyse von  $H[Mo_3Cl_7 \cdot H_2O] \cdot 3H_2O$  mit mäßig viel W. liefert die amorphe Verb.  $Mo_3Cl_5 \cdot (OH)_2 \cdot aq$ , die Vff. als Hydroxyd oder bas. Chlorid auffassen. — Das erste Hydrolysenprod. von  $H[Mo_3Cl_7 \cdot H_2O] \cdot 3H_2O$  mit sehr wenig W. ist ein krystallisiertes Chlorid der ersten beschriebenen Hydroxyde.  $[Mo_3Cl_4 \cdot 2H_2O]Cl_2 \cdot 2H_2O$ , ll. in A. u. Ä. Die Verb. verliert ihr Krystallwasser bis  $100^\circ$  unter B. von  $[Mo_3Cl_4 \cdot 2H_2O]Cl_2$ . 2 Cl-Atome sind in A. dissoziiert. Die 2 Mol Konstitutionswasser unterscheiden sie von ähnlichen Chloriden. Durch Umsetzen dieses Chlorids oder von  $H[Mo_3Cl_7 \cdot H_2O] \cdot 3H_2O$  mit  $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$  u.  $H_2CrO_4$  entstehen swl. Verbb., denen Vff. die allgemeine Formel  $[Mo_3Cl_4 \cdot 2H_2O]Ac_2$  zusprechen.

Zum Schluß beweisen Vff. die trimolekularen Formeln an Hand von kryoskop. Mol.-Gew.-Best. der Verb.  $C_2H_5N \cdot H[Mo_3Cl_7 \cdot H_2O]$  in Nitrobenzol. — Vff. vermuten Dreikörperkonfiguration wie bei ähnlichen Verbb. des W u. Ta. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 130 209–28. 1923 Berlin N, Wissenschaftl. chem. Lab.) K. Lt.

Otto Hahn und Karl E. Pütter, *Untersuchungen über die vermeintliche Flüchtigkeit der Tantalensäure mit Flußsäure und über einige Tantalverbindungen*. Vff. prüften die einander widersprechenden Angaben der Literatur über die Flüchtigkeit der Eindampfrückstände flußsaurer Lsgg. von Tantalensäure beim Glühen nach. Reine Tantalensäure ist nicht flüchtig. Die Flüchtigkeit der Säuren des Handels wird durch Alkali verursacht; künstlich hergestellte alkalihaltige Tantalensäuren geben mit steigendem Alkaligehalt steigende Flüchtigkeit, auch  $K_2TaF_7$ . Es wurde der Ein-

fluß der hydrolyt. Vorbehandlung auf die Flüchtigkeit festgestellt. Trockenes *Bariumtantalfluorid*,  $3\text{BaF}_2 \cdot 2\text{TaF}_5$ , B. aus einer Lsg. von  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  in HF u.  $\text{BaCl}_2$ , gibt beim Erhitzen im trockenen Luftstrom ein Sublimat von reinem  $\text{TaF}_5$ . Ein krystallisiertes *Tantalfluorwasserstoffsäurehydrat*,  $\text{TaF}_5 \cdot \text{HF} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , wurde durch Einengen einer flußsauren Lsg. von  $\text{TaF}_5$  u. Abkühlen mit Eis-Kochsalz erhalten. Beim Entwässern über konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  trat Hydrolyse ein. Die Verb. ROSES (Pogg. A. 99. 481) konnte nicht aufgefunden werden. Das Präparat war wahrscheinlich mit Ammonsalzen verunreinigt. *Monoammoniumtantalfluorid*,  $\text{TaF}_5 \cdot \text{NH}_4\text{F}$ , B. aus  $\text{TaF}_5 \cdot \text{HF} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  u.  $\text{NH}_4\text{F}$ , ist beim Glühen flüchtig. — Spritzverluste beim Abbrauchen mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zur Best. des Ta werden vermieden, wenn man nach dem Erhitzen bis  $400^\circ$  u. Erkalten 2–3-mal  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  zufügt u. im Trockenschrank langsam auf  $170^\circ$  erhitzt u. dann vorsichtig glüht. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 127. 153–67. 1923. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. Chemie.) JUNG.

## C. Mineralogische und geologische Chemie.

N. Parravano und C. Rosselli del Turco, *Der Einfluß einiger Flußmittel auf die Umwandlungen des Quarzes*. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 32. 9–14. 1923. Rom, Univ. — C. 1923. III. 896.) SPIEGEL.

C. A. Schempp, *Argentojarosit, ein neues Silbermineral*. V. in der Tintic Standard Mine, bei Dividend, Utah. Ein glänzendes, gelbes, glimmerigschuppiges Mineral der Zus.  $\text{Ag}_2[\text{Fe}(\text{OH})_2]_2(\text{SO}_4)_4$ . Die Abwesenheit von Halogenen schließt Verwechslung mit Kerargyrit aus. Es besteht Analogie mit Plumbojarosit. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [5] 6. 73–75. 1923.) SPANGENBERG.

Austin F. Rogers, *Die Krystallographie von Hydromagnesit*. VI. untersuchte Material eines V. in Alameda Co. [Cal]. Gelbe Kryställchen, D. 2,152; Analyse der Zus.  $4\text{MgO} \cdot 3\text{CO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} = \text{Mg}_4(\text{OH})_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  entsprechend. Krystalssystem monoklin, u. nicht, wie vielfach früher angegeben, rhombisch.  $a : b : c = 1,1374 : 1 : 0,9034$ ,  $\beta = 65^\circ 52'$ . Optische Konstanten,  $\alpha = 1,523 \pm 0,003$ ,  $\beta = 1,527 \pm 0,003$ ,  $\gamma = 1,545 \pm 0,001$ . (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [5] 6. 37–47. 1923.) SPA.

E. Repossi, *Wolframit in einem Lager von Molybdänit in Sardinien*. Dieses V. wurde in Quarzadera von S. Giorgio bei Quirra zwischen Villaputzu u. Tertenia gefunden. Der Wolframit ist hier mit Molybdänit u. Pyrit innig gemengt, ein V., wie es bisher nicht bekannt ist u. vom Vf. auch bisher in keinem anderen V. von Molybdänit nachgewiesen werden konnte. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 32. 44–47. 1923. Cagliari, Univ.) SPIEGEL.

Krusch, *Über das Vorkommen und die Entstehung des Weißeisenerzes, eines neuen bauwürdigen Eisenrohstoffes*. Das Weißeisenerz kommt in dem Niedertorf unserer westlichen Moore vor als weiße, tonige bis käsige M., die nach den bisherigen Schürfungen bis über 2 m mächtig festgestellt wurde u. in der Regel von Torf unterlagert wird. Die Grenze zwischen Erz u. Torf ist unscharf. Wo das Erz von der Torfdecke befreit ist, ist es zu oberst 10–20 cm stark in Brauneisen umgewandelt worden. Die Umwandlung beginnt bei frischen Antichen schon nach wenigen Minuten. — Die chem. Analysen (Tabellen im Original) mußten z. T. in N-Atmosphäre vorgenommen werden. Im Rösterz werden 46–53% Fe errechnet. Da der Rückstand nur bis 0,44% beträgt, handelt es sich hier um das reinste Eisenerz, das bis jetzt gefunden wurde. Die mikr. Unters. zeigte, daß es sich um ein Gel handelt, in dem in spärlicher Menge Spateisensteinkristalle auftreten. Die Beteiligung von organ. Stoffen wechselt sehr. — Vf. äußert sich dann noch bezgl. der Entstehung des Erzes, (Stahl u. Eisen 42. 1705–08. 1922.) HEIDE.

Frank W. Clarke und Henry S. Washington, *Die mittlere chemische Zusammensetzung der Eruptivgesteine*. Die Daten wurden aus 5159 chem. Analysen

von Eruptivgesteinen der ganzen Erde gewonnen, die zwischen 1884 u. 1913 veröffentlicht worden sind, u. in 56 Berechnungen niedergelegt. (Proc. National Acad. Sc. Washington 8. 108—15. 1922.)

HEIDE.

H. Winter, *Der Dopplerit von Raubling*. Walnußgroße Stücken von schwarzer Farbe mit kleinen gelben Körnchen, wahrscheinlich Fichtelit. D. (lufttrocken) = 1,458. In W. gelegt, nimmt der Dopplerit größere Mengen davon unter Zerspringen auf, nach 8 Wochen war eine Gewichtsunnahme von 60%, bezogen auf das lufttrockene Mineral, erfolgt. Das W. läßt sich durch Pressen allein nicht entfernen. L. schon in mäßig starker K(OH) mit brauner Farbe. Der Fettgehalt ist gering. Bei Entzündung an der Luft verbrennt der Dopplerit glimmend unter Zerspringen. Die Asche ist von graugelber Farbe u. braust in Salzsäure auf, ihre Zus. siehe im Original. Bei der Urverkokung mit Hilfe der Aluminiumschweflvorr. wurden folgende Werte gewonnen: W. = 30%, Urtee = 3,9%, Halbkoks = 43,3%, Gas u. Verlust = 22,8%. Beschaffenheit des Halbkoks: körnig, lose. Asche im Halbkoks = 6,2%. Die Schwelgase hatten folgende Zus.: 1. bei 370—390°, 2. 400—415°, 3. 420—430°, 4. 435—455°. CO<sub>2</sub> = 1. 80,7%, 2. 64,9, 3. 59,2, 4. 40,2. Schwere C<sub>2</sub>H<sub>2n</sub> = 1. 1,8%, 2. 2,0, 3. 1,8, 4. 1,2. CO = 1. 11,1%, 2. 24,4, 3. 27,2, 4. 30,3. CH<sub>4</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> + H<sub>2</sub> = 1. 3,3%, 2. 5,4, 3. 8,4, 4. 25,1. N<sub>2</sub> = 1. 3,1%, 2. 3,3, 3. 3,4, 4. 3,2. (Glückauf 58. 1533—39. 1922.)

HEIDE.

Hermann Vettors, *Die Braunkohlenvorkommen bei Neulengbach, Starzing und Hagenau in Niederösterreich*. Nach einem geschichtlichen Überblick folgt die Beschreibung der einzelnen VV. Der Qualität nach ist die Kohle mit 4400 WE. als eine gute Braunkohle anzusehen. (Jahrb. geol. Reichsanst. Wien 73. 39—60. 1923.)

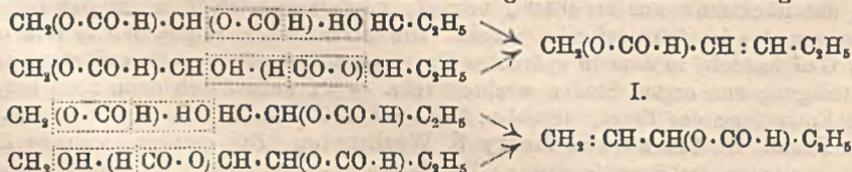
FRANCKENSTEIN.

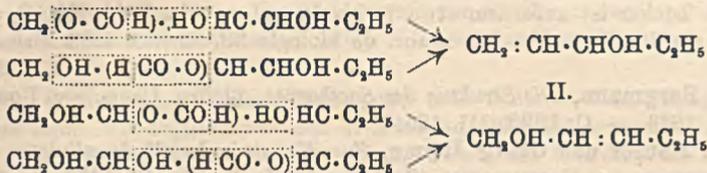
George P. Merrill, *Ein neuerdings gefundenes Meteorcisen von Somerset County, Pennsylvanien*. Gewicht 18 kg; unregelmäßig körnige M., beim Anätzen der polierten Einzelstücke zeigen sie sich fast strukturlos, es konnte aber die oktaedrische Natur erkannt werden. Analyse (J. E. WHITFIELD): 93,256 Fe, 6,420 Ni (Mt. Joy 4,81), 0,325 Co, Cu, S, Mn fehlen, 0,037 P, 0,010 Si, 0,015 C. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [5] 5. 175—76. 1923.)

SPANGENBERG.

## D. Organische Chemie.

Raymond Delaby, *Einwirkung von Ameisensäure auf Äthylglycerin. Übergang in β-Äthylacrolein*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 1152; C. 1923. III. 115.) Nach 6-std. Kochen von Äthylglycerin mit dem 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub>-fachen Gewicht an kristallisierter oder 96%ig. H·CO<sub>2</sub>H erhält man ein Gemisch (Kp.<sub>15</sub> 150—152°) von Äthylglycerin u. dessen Ameisensäureestern, aus dem das Trideriv, C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>, durch Kristallisation aus PAe. isoliert wurde, Nadeln, F. 60—61°. Beim Erhitzen des Gemisches bis auf 270° geht W. u. eine Fl. von geringererd D., Kp. 115—120°, VZ. 34,8 (auf 100 H·CO<sub>2</sub>H) über, während der Rückstand aus dem Trideriv. besteht. Das Destillat enthält 2 ungesätt. isomere Alkohole C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O (Vinyläthylcarbinol, CH<sub>2</sub>:CH·CHOH·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, Kp. 114—116°, u. β-Äthylallylalkohol, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>:CH:CH·CH<sub>2</sub>OH, Kp. 139—140°, D.<sub>4</sub> 0,864, D.<sub>15</sub> 0,855, n<sub>D</sub><sup>15</sup> = 1,4378, Mol.-Refr. 26,38) u. deren Ameisensäureester. — Vf. erklären sich die B. genannter Verbb. wie folgt:





Der Beweis für die Konst. des  $\beta$ -Äthylallylalkohols wurde erbracht durch B. von  $\beta$ -Äthylacrolein,  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CHO}$ , bei mäßiger Oxydation mit  $\text{CrO}_3$ , von Propionsäure bei energischer Oxydation mit  $\text{CrO}_3$ , von Propion- u. Oxalsäure durch  $\text{HNO}_3$ . — *Allophansäureester*,  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$ , F. 157–157,5°. —  $\beta$ -Äthylacrolein, Kp. 126 bis 130°, D.<sup>4</sup> 0,867, D.<sup>15</sup> 0,854,  $n_D^{14} = 1,4387$ , Mol.-Refr. 25,85; der Geruch ist ähnlich dem des Crotonaldehyds. — *Semicarbazon*,  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{ON}_2$ , F. 177–178°, liefert mit  $\text{Ag}_2\text{O}$   $\beta$ -Äthylacrylsäure. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1898–1901. 1923)

BOCK.

Alex. Mc Kenzie und Harold James Plenderleith, *Die Umwandlung von Malonsäure in d-Äpfelsäure*. Vff. verbessern das Verf. von THURNLACKH (Monatshefte f. Chemie 12. 556) zur Darst. von  $\gamma$ -Trichlor- $\beta$ -oxybuttersäure aus Malonsäure u. Chloral, indem sie statt Eg. Pyridin verwenden. Die Säure kristallisiert mit 1,5 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  in Platten vom F. 52–54°, wasserfrei F. 118–119°. — *Äthylester*, aus Bzl. Prismen F. 57–58°. Auflösung in die opt. Antipoden über die Chininsalze. *l-Salz* aus A. Prismen F. ca. 208° (Zers.). — *l- $\gamma$ -Trichlor- $\beta$ -oxybuttersäure* aus Bzl. Prismen F. 104–105°, aus W. wasserfrei.  $[\alpha]_D^{17} = -29,6$  (A.; c = 1,5528);  $[\alpha]_{s_{461}}^{16} = -34,6$  (A.; c = 4);  $[\alpha]_D^{16,5} = -22,5$ ;  $[\alpha]_{s_{461}}^{16,5} = -25,1$  (Aceton; c = 1,553). Daraus mit Barytw. bei 100° Ba-Salz der d-Äpfelsäure. — *d-Äpfelsäure*, aus Aceton mit Xylol F. 99–99,5°. In Ggw. von  $\text{NH}_4$ -Molybdat  $[\alpha]_D^{14,5} = -550$ . Entsprechende Werte wurden für die l-Verbb. gefunden. (Journ. Chem. Soc. London 123. 1090–96. 1923. St. Andrews, Univ.)

OBLE.

E. Moles und R. Portillo, *Über einige organische Komplexe des Wismuts*. (Vorläufige Notiz).  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  wird frei von bas. Salzen durch Fällen einer sauren Lsg. von  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  mit überschüssigem konz.  $\text{NH}_3$  gewonnen. Bei Einw. gleicher Mengen von frisch gefälltem  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  u. Weinsäure entsteht ein feinkristallin. Nd. von *Wismutweinsäure*,  $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_{11})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , D. 2,595, Löslichkeit bei 25° 0,45%. — *Wasserfreie Wismutmilchsäure*,  $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_8)_3$ , wird durch Sättigen von sd. Milchsäurelsg. mit frisch gefälltem  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  gewonnen, indem man den in der Kälte erhaltenen Nd. nach mehrfachem Waschen bei 60 u. dann bei 120° trocknet. D. 2,926; Löslichkeit bei 25° 0,77%. Aus gleichen Mengen Säure u.  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  erhält man in der Kälte  $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_8)_3 \cdot 5\text{aq.}$ , D. 3,041, verliert an der Luft W.; Löslichkeit ca. 4%. — *Wismutcitronensäure*, D. 3,458 hat die Formel  $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7 \cdot \text{BiO}$ , 1 aq., nicht  $\text{BiC}_6\text{H}_7\text{O}_7$ , wie früher angenommen; Löslichkeit bei 25° 0,083%. Herst. aus freier Säure u.  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  oder aus Säure u. Wismutmilchsäure. (Anales soc. espanola Fis. Quim. 20. 571–76. 1922. Madrid.)

W. A. ROTH.

A. Slosse, *Chemische Wirkungen der  $\gamma$ -Strahlen des Radiums*. In Glas eingeschlossenes  $\text{BaBr}_2$  wird in eine Lsg. von reiner *Glucose* versenkt u. im Dunkeln 72–90 Stdn. stehen gelassen. Die Lsg. bleibt durchsichtig, klar, gegen Lackmus, Phenolsulfophthalein u. Methylrot neutral, ist dann aber weniger stark opt.-akt., reduziert etwas weniger stark Fehlingsche Lsg. (nach ALLIHN u. nach PLÜGEE) u. weist regelmäßig einen Gehalt von 10–30 mg *HCHO* auf (nachgewiesen durch Vakuumdest. bei 30–34°). Ein anderes Spaltprod. wurde nicht gefunden, namentlich keine Ameisensäure, Brenztraubensäure, Milchsäure. Auch *Fructose*, *Pentosen* oder *Glucuronsäure* waren nicht anwesend. Die Abnahme des Drehungsvermögens ist durch Umwandlung eines Teils der  $\beta$ -Glucose in  $\gamma$ -Glucose zu erklären. Der

bestrahlte Zucker ist außerdem etwa 7- bis 10-mal so schnell mit  $\text{KMnO}_4$  u.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oxydabel als die Kontrolle. (C. r. soc. de biologie 89. 96—98. 1923. Brüssel, Inst. SOLVAY.) WOLFF.

Max Bergmann, *Die Struktur der Saccharose*. (Journ. Chem. Soc. London 123. 1277—79. 1923. — C. 1923. III. 1264.) OHLE.

Emil Henser und Georg Jayme, *Zur Kenntnis der Hydrocellulose*. Von der von HEUSER u. v. NEUENSTEIN (Cellulosechemie 3. 89; C. 1923. I. 1425) als *Hydrocellulose* angesprochenen Verb. konnten Vf. das Mol.-Gew. des Dimethylderiv. in wss. Lsg. durch Gefrierpunktniedrigung bestimmen; es wurden dem für die Formel  $[\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_6(\text{OCH}_3)_4]_n$  berechneten Mol.-Gew. (760) sehr naheliegende Werte (769, 773, 737 u. 753) gefunden, womit die Ansicht, daß in der *Dimethylhydrocellulose* das Dimethylderiv. der dimeren Anhydrocellobiose vorliegt, in bester Weise bestätigt wird, u. wovon man weiter folgern kann, daß die Depolymerisation der Cellulosefaser (z. B. durch Lösen der Cellulose u. Wiederausfällen) zu einfachen, nicht mehr unter sich verbundenen dimeren Anhydrocellobiose-Molekülen führt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1242—43. 1923. Darmstadt, Techn. Hochschule.) HABERLAND.

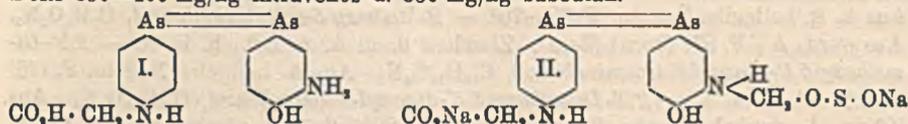
Kathleen Ibbotson und James Kenner, *Der Einfluß der Nitrogruppen auf die Reaktionsfähigkeit von Substituenten im Benzolkern*. Teil VII. *Reaktionen des 2,5- und 4,5-Dinitro-m-xylols*. (VI. vgl. Journ. Chem. Soc. London 121. 675; C. 1922. III. 1081.) Die beiden Dinitro-m-xylole reagieren mit alkoh.  $\text{NH}_3$  unter B. der *5-Nitro-m-xylidine*; nur im 2. Fall entsteht auch in geringer Menge *4-Nitro-5-m-xylidin*. Der Vergleich mit dem Verh. des *2,4,5-Trinitro-m-xylols* und des *4,5,6-Trinitro-m-xylols* zeigt, daß im obigen Falle der ster. Einfluß den dirigierenden Einfluß überwiegt. Die Ergebnisse bestätigen somit die Anschauung, daß die Polarität der einzelnen Atome erst im Augenblick der Bk. festgelegt wird, wobei die ster. freiere  $\text{NO}_2$ -Gruppe bzw. eines ihrer O-Atome als „Schlüsselatom“ zu betrachten sind, die zunächst durch B. einer Additionsverb. die Verteilung der positiven u. negativen Ladungen bestimmt.

Versuche. Bei der Nitrierung von *s-m-Xylidin* in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit  $\text{HNO}_3$  (D. 1,4) bei  $0^\circ$  entstehen *4-Nitro-* u. *2-Nitro-s-m-xylidin*. *4-Nitro-s-m-xylidin*, F.  $56^\circ$ . *Acetylderiv.*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_2$ , F.  $114^\circ$ . — *2-Nitro-s-m-xylidin*, orangegelbe Krystalle F.  $132^\circ$ . *Acetylderiv.* aus verd. A. Prismen F.  $163^\circ$ . Daraus mit  $\text{SnCl}_4$  in sd. Eg. — *2,5-Diamino-m-xylol*, F.  $101^\circ$ . — *2,4-Dinitro-6-amino-m-xylol*,  $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_3$ , aus *2,4,6-Trinitro-m-xylol* mit  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , aus verd. Eg. bernsteinfarbige Prismen F.  $193^\circ$ . *Acetylderiv.*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_2$ , F.  $176^\circ$ . *Benzoylderiv.*, Nadeln F.  $218^\circ$ . Durch Diazotierung der Base in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. Verkochen mit A. *2,4-Dinitro-m-xylol*, F.  $82^\circ$ . Die Angaben von MALTESE (Gazz. chim. ital. 39. I. 517; C. 1909. II. 274) über *2,4-Dinitro-6-amino-m-xylol* sind irrtümlich. — *5-Nitro-2-m-xylidin*,  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$ , aus *2,5-Dinitro-m-xylol* u. methylalkoh.  $\text{NH}_3$  bei  $160$ — $210^\circ$ ; 28 Std.; orangegelbe Nadeln F.  $158^\circ$ . *Acetylderiv.* F.  $178^\circ$ . Auch nach 42-std. Rk. bei  $200^\circ$  ist die Umsetzung noch nicht vollständig. — *5-Nitro-4-m-xylidin* aus *4,5-Dinitro-m-xylol*; rote Platten F.  $67$ — $68^\circ$  aus der Mutterlauge durch Acetylierung *5-Nitro-4-aceto-m-xylid*, F.  $171^\circ$  u. *4-Nitro-5-aceto-m-xylid*, F.  $105^\circ$ . (Journ. Chem. Soc. London 123. 1260—68. 1923.) OHLE.

Walter G. Christiansen, *Einige Derivate des Arsphenamins*. (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 373; C. 1921. I. 993.) *Arsphenaminpolyarsenid* kann man erhalten durch Red. von *3-Nitro-4-Oxyphenylarsinsäure* u. Na-Arsenit mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ . Die Giftigkeit des Prod. ist ebenso wie beim *Salvarsan* von der Darstellungsweise abhängig; sie ist von derjenigen des *Salvarsans* nur wenig verschieden. — Vf. stellt *Sulfarsphenamin* (vgl. VOEGTLIN u. JOHNSON, Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2573; C. 1923. I. 1359) dar, indem er auf freies *Salvarsan* 3 Moll.  $\text{CH}_2\text{O}$  u. 3 Moll.  $\text{NaHSO}_4$

(Handelsprod.) einwirken läßt. Das Polyarsenid des Sulfarsphenamins ist im Vergleich zum Arsphenaminpolyarsenid giftig. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 2182 bis 2188. 1923. Boston [Mass.]) SONN.

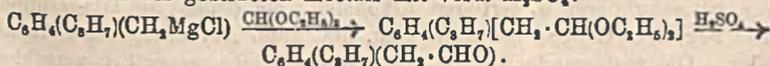
Merril C. Hart und Wilbur B. Payne, *Über 3-Amino-4-oxyarsenophenyl-4'-glycin und seine N-Methylensulfon- und N-Methylensulfonabkömmlinge*. Vf. zeigen, daß die Ehrliche Theorie, wonach bei As-Verbb. ein Maximum an therapeut. Wrkg. nur bei Anwesenheit gewisser „Anker“gruppen möglich ist, nicht zutrifft. Während bei Einführung von Gruppen, welche die Löslichkeit erhöhen (wie  $\text{CH}_2\text{-COOH}$ ), zwar die toxische u. gleichzeitig die baktericide Wrkg. abnahm, blieb die therapeut. Wrkg. prakt. dieselbe. Es wurden untersucht 3-Amino-4-oxyarsenophenyl-4'-glycin (I), das Na-Salz der 3-Amino-4-oxyarsenophenyl-4'-glycin-N-methylensulfonsäure (II) u. der entsprechenden Sulfonsäure. Für I. war die Dosis der maximalen Wrkg. 150–200 mg/kg, für II. 350–400 mg/kg u. für die Sulfonsäure war die letale Dosis 350–400 mg/kg intravenös u. 350 mg/kg subcutan.



Experimentelles. Verb.  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_7\text{NAs}$  (vermutlich ein Anhydrid des Diglycins mit beiden Essigsäuregruppen am N), aus  $\text{CH}_2\text{ClCO}_2\text{H}$  u. 3-Amino-4-oxyphenylarsinsäure mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  u. KJ, aus W. Krystalle, F. 255°. — 3-Amino-4-oxyphenylarsinsäure,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_4\text{NAs}$ , aus 3-Nitro-4-oxyphenylarsinsäure u.  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . — 3-Amino-4-oxyarsenophenyl-4'-glycin,  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2\text{As}_2 \cdot 2\text{HCl}$  (vgl. I.), durch Red. von salzsaurem Phenylglycin-p-arsenchlorür u. 3-Amino-4-oxyphenylarsenoxid in  $\text{CH}_2\text{OH}$  mit  $\text{NaOH}$  u.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ , weniger toxisch als Arsphenylamin. — Na-Salz der 3-Amino-4-oxyarsenophenyl-4'-glycin-N-methylensulfonsäure (II.). Aus I. mit Natriumformaldehydsulfoxylat. — Na-Salz der 3-Amino-4-oxyarsenophenyl-4'-glycin-N-methylensulfonsäure, aus I. in verd. A., 33%ig.  $\text{CH}_2 \cdot \text{O}$ -Lsg. (1 Mol.), 30%ig.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ -Lsg. (2 Mol.) u. Zusatz von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Freie Säure,  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_8\text{As}_2\text{S}$ . Die toxische wie die baktericide Wrkg. ist nicht so stark geschwächt wie beim Sulfinsäurederiv. Beide Verb. gewähren große Vorteile in der Anwendung infolge ihrer Löslichkeit in W. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. 12. 759–68. 1923. Kalamazoo, Mich.) BOCK.

R. F. Hunter, *Organische Quecksilberverbindungen*. Teil I. Vf. gibt eine Übersicht der Darst.-Methoden, sowie der hauptsächlichsten Eigenschaften u. Rkk. der organ. Hg-Verbb. (Chem. News 127. 202–5. 1923.) BOCK.

L. Bert, *Synthese eines wie Eisenkraut riechenden Aldehyds, des Isopropyl-1-benzoläthanal-4*. Dieser Aldehyd (p-Cumylacetaldehyd) entsteht durch Kondensation von p-Cumyl-MgCl (C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 195; C. 1923. III. 836; als Katalysator ist  $\text{Br}_2$  noch geeigneter als  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ ) mit Orthoameisensäureäthylester u. Verseifen des gebildeten Acetals mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :



Reinigung über die Bisulfitverb. Hellgelbes, intensiv nach Eisenkraut riechendes Öl, Kp. 243°, leichter als W., ll. außer in W. Wenig empfindlich gegen Luftoxydation. Färbt Fuchsin- $\text{SO}_2$ , reduziert k. ammoniakal. Ag-Lsg., nicht jedoch Fehling'sche Lsg., gibt nicht die Legalsche Rk. Das Semicarbazon bildet Blättchen aus A., F. 181° (korr.). Der Aldehyd kann vielleicht als synthet. Riechstoff Verwendung finden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 550–51. 1923.) LINDENBAUM.

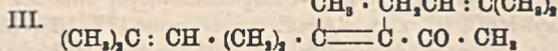
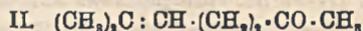
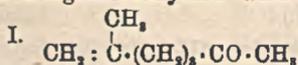
Marston Taylor Bogert und Leo Patrick Curtin, *Die Beziehung zwischen Molekülstruktur und Geruch in trisubstituierten Benzolverbindungen*. I. Derivate

des *p*-Methoxyacetophenons. Die Derivv. des *p*-Methoxyacetophenons, die in 3-Stellung eine osmophore Gruppe (NO<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>, N<sub>3</sub> oder CN) enthalten, sind geruchlos.

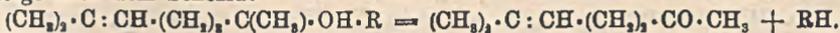
Experimentelles. *p*-Methoxyacetophenonsulfonsaures Na. Mit 30%ig. Oleum bei 5°. Blättchen. — 3-Nitro-4-methoxyacetophenon. Mit HNO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 0°. Citronengelbe Nadeln, F. 99,5°. — 3-Amino-4-methoxyacetophenon, C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N. Aus A. Prismen, F. 102° (korr.). Ll. in Bzl., mäßig l. in Ä. — Acetylderiv, C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N. Rhomb. Prismen, F. 122,5° (korr.). — Nitrobenzolverb., C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Erweicht bei 135°, schm. vollständig bei 160°. — 3-Jod-4-methoxyacetophenon, C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>J. Gelbe Nadeln, F. 103,6° (korr.). Ll. in A., Chlf., Ä. u. Eg. — 3-Jodchlorid-4-methoxyacetophenon. Glänzende, gelbe Krystalle, die sehr leicht Cl abgeben. — 3-Jodoso-4-oxyacetophenon. Amorphe M. — 3-Jodoso-4-oxyacetophenon, C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>J. Aus der alkal. Mutterlauge. Aus 50%ig. A. hellgelbe Nadeln, F. 243°. Ll. in A. u. Bzl., mäßig l. in Ä. — 3-Cyan-4-methoxyacetophenon, C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N. Aus A. hellgelbe Nadeln, F. 159,5° (korr.). Mäßig ll. in A. u. Ä., ll. in Bzl. — 2-Methoxy-5-acetyl-diazobenzolperbromid. Aus k. A. hellgelbe Nadeln, F. 68–70°. — 2-Methoxy-5-acetylazidobenzol, C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. Aus verd. A., F. 87° (korr.) (Zers.). Ziemlich ll. in A. u. Bzl., ll. in Ä. — 2,2'-Dimethoxy-5,5'-diacetyldiazoaminobenzol, C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Aus A. hellgelbe Nadeln, F. 178° (korr.). Ll. in sd. A. — 2,2'-Dimethoxy-5,5'-diacetyl-4-aminobenzol, C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Aus 50%ig. A. dunkelrote mkr. Krystalle, F. 198–200° (korr.). (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 2161–67. 1923. New York, N. Y.)

SONN.

V. Grignard und R. Escourrou, Über die tertiären Methylheptenole. I. Ihre Ketonspaltung. Die aus verschiedenen Quellen (Hydrolyse des Citrals, Lemongrasessenz, aus Pseudojononfabrikation) erhaltenen Methylheptenone sind nicht identisch, sondern bestehen aus einem Gemisch zweier Isomeren (I. bezw. II.), jedoch vorwiegend aus II. Bei der Umsetzung zu den entsprechenden Alkoholen durch organ. Mg-Verb. wird als Nebenprod. häufig eine gelbliche Fl., Kp.<sub>12</sub> 163–164°, u. der Zus. C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O (III) erhalten. Die Verb. ist wahrscheinlich ein Kondensationsprod. von 2 Mol. Methylheptenon, liefert eine Bisulfidverb. u. leitet sich von II. ab. Die Alkohole neigen mit steigendem Mol.-Gew. mehr zur Abspaltung von W. (Phenylmethylheptenol leicht, Benzylmethylheptenol weniger), wobei aber erst bei Anwendung sehr energischer wasserabspaltender Mittel Doppelbindungen entstehen (am besten wirkt HPO<sub>3</sub> im Überschuß). Beim Erhitzen auf 150° mit wasserfreier Oxalsäure findet unter Abspaltung von W. Ringschluß unter B. von Cyclogeraniolenen statt; Phenylmethylheptenol macht in dieser Beziehung eine Ausnahme. Die Esterifizierung durch Essigsäureanhydrid wird bei den höheren Alkoholen erschwert durch Ab-



spaltung von W. bezw. Ketonspaltung. Vff. weisen auf das häufige Eintreten dieser Spaltung bei sekundären u. tertiären Alkoholen, bei denen die OH-Gruppe einer genügend negativen Gruppe benachbart ist, hin, unter Anführung einer Anzahl von Beispielen. Die vorliegende Rk. ist von diesen jedoch wesentlich verschieden u. erfolgt nach dem Schema:



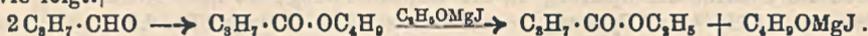
Die Spaltungsprod. sind Methylheptenon u. das in dieses durch Mg eingeführte Radikal. Die Spaltung, die bei den Radikalen CH<sub>3</sub> bezw. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> kaum merkbar ist, verläuft mit steigender Radikalgröße immer glatter u. erfolgt bei Dest. unter gewöhnlichem Druck. Bei sekundärem Radikal erfolgt die Spaltung so leicht, daß das Isopropylmethylheptenol sogar bei 12 mm Hg zu  $\frac{1}{4}$  zerfällt. Während Phenylmethylheptenol unverändert bleibt, tritt beim Benzylmethylheptenol die Ähnlichkeit

mit den aliphat. Alkoholen mutage, indem Methylheptonon u. *Toluol* entstehen. Vff. sehen die Ursache der Spaltung in der Doppelbindung, da nach Absättigung der letzteren mit  $H_2$  keine Spaltung mehr eintritt. Eine katalyt. Beschleunigung der Rk. wird erreicht durch Spuren von  $H_2SO_4$ , Alkali oder kolloidales Pt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1860—63. 1923.) BOCK.

V. Grignard und R. Escourrou, *Über die tertiären Methylheptenole. II. Ihre katalytische Hydrierung.* (I. vgl. vorst. Ref.) Vff. führten die Hydrierung einerseits mit Pt-Schwarz u. andererseits mit Ni durch u. erhielten die entsprechenden gesätt. Alkohole. Bei Verwendung von Pt wuchs die Schnelligkeit der Hydrierung bei Verminderung des Druckes auf 0,5 Atm. Bei den ersten Gliedern der Reihe ging die Hydrierung glatt von statten, vom Propylderiv. an war sie merklich langsamer, erlangte jedoch bei Auswechslung der Hydrierungsatmosphäre ihre Anfangsgeschwindigkeit wieder. Die Ursache der Verlangsamung liegt in der B. von Propan, bezw. Butan infolge Ketonspaltung. Bei den höheren Gliedern hindert der abgespaltene KW-stoff nicht mehr, da er nicht mehr gasförmig ist. Vff. stellten fest, daß der gesätt. Alkohol keiner Spaltung unterliegt. — Bei Verwendung von Ni (aus bei 270—290° reduziertem Nickelhydrat) wurde bei 180° aus *Dimethylheptanol* nur *Dimethylheptan* erhalten. Unter vermindertem Druck erhielten Vff. jedoch die gesätt. Alkohole; die Red. gelang völlig beim *Dimethylheptenol* bei 14 mm u. 160—170° u. beim *Propylmethylheptenol* bei 15 mm u. 100°. Es traten keine die Hydrierung hemmenden Spaltungsprodd. auf. — Zur Erklärung der Vorgänge nehmen Vff. an, daß bei genügendem Druck Ni sowohl H wie ungesätt. Alkohol absorbiert. Auf letzteren wirkt der Katalysator von gewisser Temp. an wasserabspaltend. Andererseits verhindert der Alkohol die Erneuerung des H auf dem Metall, u. daher geht die katalyt. Hydrierung nur langsam vor sich. Bei schwachem Druck wird nur H absorbiert, u. daher findet nur Hydrierung statt. Die Schnelligkeit dieser Rk. ist scheinbar bedingt durch die Schnelligkeit der Wasserstoffabgabe, die mit Verminderung des Druckes u. mit der Erhöhung der Temp. wächst. Die Leichtigkeit der katalyt. Abspaltung von W. bei diesen Alkoholen muß auf die Doppelbindung zurückzuführen sein, da gesätt. Alkohole über Ni bei 180° dieses Verh. nicht zeigen. — Die erhaltenen gesätt. Alkohole sind farblose Fl. von angenehmem Geruch. Über *Metaphosphorsäure* spalten sie leicht W. ab. Ihre Konstanten sind, wenn R Methylheptanol bedeutet:  $CH_3(R)$ ,  $Kp_{760}$  170—172°,  $D_{10.5}$  0,8162,  $n_D^{10.5}$  = 1,42831. —  $C_2H_5(R)$ ,  $Kp_{10}$  84—85°,  $D_{11}$  0,8374,  $n_D^{11}$  = 1,43773. —  $n-C_3H_7(R)$ ,  $Kp_{10}$  105—106°,  $Kp_{741}$  206—208°,  $D_{11}$  0,8458,  $n_D^{11}$  = 1,44917. —  $n-C_4H_9(R)$ ,  $Kp_{11}$  115°,  $D_{11}$  0,8526,  $n_D^{12}$  = 1,45537. —  $i-C_2H_{11}(R)$ ,  $Kp_{10}$  131—132°,  $D_{11}$  = 0,8444,  $n_D^{11}$  = 1,45007. —  $C_6H_5 \cdot CH_2(R)$ ,  $Kp_{11}$  155—156°,  $D_{13}$  0,9420,  $n_D^{13}$  = 1,50389. Diese Werte werden mit denen der entsprechenden ungesätt. Alkohole in einer Tabelle verglichen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 93—96. 1923.) BOCK.

V. Grignard und M. Dubien, *Über die kondensierende Wirkung der gemischten Magnesiumalkoholate ROMgX.* Bei der Einw. gemischter Organo-Mg-Verbb. auf Aldehyde u. Ketone bilden sich häufig neben den sekundären u. tertiären Alkoholen bimolekulare Kondensationsprodd. (vgl. GRIGNARD u. ESCOURROU, vorvorst. Ref.) Vff. stellen fest, daß sie ihr Entstehen der kondensierenden Wrkg. des *Halogenmagnesiumalkoholats*, des n. ersten Additionsprod., verdanken. Zwei Moll. Aldehyd oder Keton werden aldolartig verknüpft. — 1. Aus  $\frac{1}{10}$  g-Mol.  $CH_3MgJ$  u. 5 g A. wird in äth. Lsg.  $C_2H_5OMgJ$  dargestellt,  $\frac{1}{2}$  g-Mol. Butanal in 4 Teilen Ä. zugesetzt u.  $\frac{1}{2}$  Stde. gekocht. Weiter wie üblich. Bei der Dest. wird kein Butanal zurückgewonnen. Neben etwas *Buttersäureäthylester* u. sehr wenig *Buttersäurebutylester* wird als Hauptprod. erhalten: *Dibutanal* (*Äthyl-2-hexanol-3-al-I*),  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CHO$ . Ölige, schwach riechende Fl.,  $Kp_{14}$  103—105°,  $D_{13}$  0,9503,  $n_D^{13}$  = 1,4449,  $M_D$  = 40,34 (berechnet 40,62). Verdickt sich schnell infolge Poly-

merisierung. — Semicarbazon, F. 147°. — Die beiden obigen Ester entstehen wie folgt:|



2. Aus Aceton u.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OMgJ}$  bildet sich *Diacetonalkohol*. Ausbeute geringer. —  
3. Aus Butylidenacetone u.  $\text{CH}_3\text{MgJ}$  wird das JMg-Alkoholat des Dimethyl- $\alpha$ -penten-carbinols dargestellt u. dieses wieder mit Butylidenacetone zur Rk. gebracht. Da das Reaktionsprod. schon bei der Dest. teilweise W. abspaltet, wird es durch Erhitzen mit einer Spur  $\text{J}_2$  auf 140—150° völlig dehydriert zu *Dibutylidenacetone*. Wahrscheinliche Formel:  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ . Unangenehm riechende Fl.,  $K_{p,15}$  145—147°,  $D_{40}^{20}$  0,8833,  $n_D^{20} = 1,4761$ ,  $M_D = 65,80$  (berechnet 65,46). Entfärbt  $\text{KMnO}_4$ , reagiert mit  $\text{EMgX}$  ohne Gasentw., gibt keine Bisulfitverb. u. keine Jodoformrk. (C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 299—302. 1923.)

LINDENBAUM.

Richard Willstätter und Walther Duisberg, *Zur Kenntnis des Trichlor- und Tribromäthylalkohols*. Die Methode der phytochem. Red., mittels deren LINTNER u. LÜERS (Ztschr. f. physiol. Ch. 88. 122; C. 1914. I. 484) Chloral reduziert haben, wurde auf Bromal angewandt. Da letzteres ein starkes Hefegift ist, muß der Ansatz so zusammengesetzt werden, daß die Konz. von Bromalhydrat + gebromtem A. unter 0,2% bleibt. Das in  $\text{CO}_2$ -haltigem W. gel. Bromalhydrat wird in gärende Zuckerlg. eingetroppt, nach 2 Tagen noch Zucker nachgegeben. Nach Zusatz von Kieselerde wird abgeseugt, ausgeäthert u. der Ä.-Rückstand unter 11 mm nur bis gegen 90° abdest. Dieser Vorlauf enthält (infolge weitergegangener Red.) reichlich *Dibromäthylalkohol* (wahrscheinlich auch *Monobromäthylalkohol*). Durch Fraktionierung wird ersterer annähernd rein gewonnen.  $K_{p,10-11}$  70—72°,  $D_4^{20}$  2,33, zl. in h., wl. in k. W. — *Urethan*,  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2\text{NBr}_2$ . Prismen, F. 90—91°, ll. in Ä., h. W., wl. in k. W. — Obiger Dest.-Rückstand besteht aus *Tribromäthylalkohol*,  $\text{CBr}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ . Prismen aus PAe., F. 80°,  $K_{p,10-11}$  92—94°, sl. in A., Ä., Bzl., ll. in w., wl. in k. PAe., swl. in W. Wird von w. NaOH unter B. von CO zers. Ausbeute 29,5% des Bromals. — *Tribromurethan*,  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2\text{NBr}_3$ . Prismen, F. 86 bis 87°, sl. in A., Ä., wl. in W. — Die Darst. von *Trichloräthylalkohol* wurde in ähnlicher Weise (Zusatz von  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) auf 70% Ausbeute gebracht. Demnach kann die B. desselben nicht auf Disproportionierung des Chlorals beruhen, sondern auf H-Übertragung aus dem Zuckerzerfall. Vor dem Ausäthern muß ausgesalzen werden, da der Trichloralkohol in W. beträchtlich l. ist. — *p-Nitrobenzoesäuretrichloräthylester*,  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4\text{NCl}_3$ . Mit Nitrobenzoylchlorid u. NaOH. Prismen, F. 71°, sl. in Ä., Bzl., zl. in A. — *p-Aminobenzoessäuretrichloräthylester*,  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4\text{NCl}_3$ . Nadelchen, F. 87°, sl. in Ä., A., zl. in PAe. Anästhesierende Wrkg. sehr gering. — *Carbaminsäuretrichloräthylester*,  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4\text{NCl}_3$ . Mit 1 Mol.  $\text{NH}_2 \cdot \text{COCl}$  in Ä. Nadeln, F. 64—65°, l. in ca. 10 Teilen k. W., sonst ll. außer in PAe. Gutes Schlafmittel (vgl. WILLSTÄTTER, STRAUB u. HAUPTMANN, Münch. med. Wchschr. 69. 1651; C. 1923. I. 1196). — *Allophamsäuretrichloräthylester*,  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}_3$ . Mit überschüssigem  $\text{NH}_2 \cdot \text{COCl}$ . Rhomb. Prismen, F. 182—183°, wl. in k. W., Ä., ll. in A., w. Essigester. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 2283—86. 1923. München.) LINDENB.

Isidor Morris Heilbron, Herbert Edward Hudson und Doris Mabel Huish, *Studien über Phototropie. Die umgekehrte Phototropie von Cinnamaldehydsemicarbazonen und ihrer Methoxyderivate*. Vff. beschäftigten sich eingehend mit dem an diesen Semicarbazonen von HEILBRON u. WILSON (Journ. Chem. Soc. London 105. 2892; C. 1915. I. 362) beobachteten Phänomen u. dehnten ihre Unters. auf die *Methoxycinnamaldehyd-* u. *Phenylsemicarbazone* aus. Diese Verbb. kristallisieren aus Lsgg. farblos u. sind mit Ausnahme des *m-Methoxycinnamaldehydphenylsemicarbazons* alle umgekehrt phototrop, d. h. nach der Bestrahlung, die keine sichtbare Veränderung verursacht, färben sie sich im Dunkeln u. werden im Licht wieder

farblos. Dagegen waren die untersuchten *Thiosemicarbazonderivv.* direkt phototrop, im Licht gelb, wurden jedoch im Dunkeln nicht wieder farblos. Das intensiv phototrope *o-Methoxycinnamaldehydthiosemicarbazon* zeigte in Lsg. keine Phototropieerscheinung, u. Vf. halten daher letztere für ein Charakteristicum des festen Zustands. — Es wurde ferner eine mit „Thermotropie“ bezeichnete Erscheinung beobachtet, die darin besteht, daß eine umgekehrt phototrope, durch Licht aktivierte, farblose Verb. durch Erhöhung der Temp. plötzlich gefärbt wird. Vf. bestätigen die Angaben von STOBBE (LIEBIGS Ann. 359. 1; C. 1908. I. 2167), daß die Wellenlängen, die die direkte Phototropie veranlassen, diejenigen sind, die die Verb. selbst absorbiert. Mit Hilfe einer photograph. Platte wurde geprüft, ob während der Umwandlung der farblosen in die gefärbte Form Energie ausgestrahlt wird. Die Platte wurde im Dunkeln in Berührung mit dem gelb werdenden Phenylsemicarbazon entwickelt, hatte jedoch keine besonderen Merkmale. Vf. halten die Phototropie für eine elektromagnet. Erscheinung, bei der die Elektronenbeweglichkeit eine wesentliche Rolle spielt (vgl. Original).

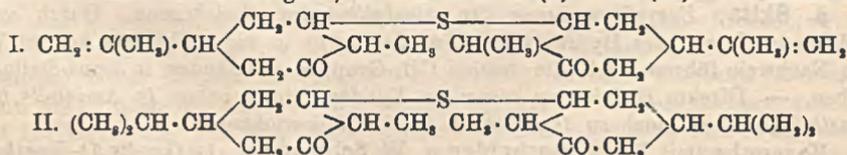
**Experimentelles.** *Cinnamaldehydthiosemicarbazon*,  $C_{10}H_{11}N_3S, H_2O$ , aus wss. A. Nadeln, F. 123°. Geht beim Erwärmen leicht in die wasserfreie Verb. über, aus Chlf. Krystalle, F. 139°. — *o-Methoxycinnamaldehydsemicarbazon*,  $C_{11}H_{13}O_2N_3$ , aus abs. A. Krystalle, F. 200°. *Phenylsemicarbazon*,  $C_{17}H_{17}O_2N_3$ , aus A. Blättchen, F. 175°. Phototrope Form, orange-gelb. *Thiosemicarbazon*,  $C_{11}H_{13}ON_3S$ , aus A. Nadeln, F. 185°, wl. in h. Chlf., leichter l. in Essigester oder A., phototrope Form, kanariengelb. — *m-Methoxycinnamaldehydsemicarbazon*,  $C_{11}H_{13}O_2N_3$ , aus A. Blättchen, F. 197°, ll. in A., Chlf. u. Essigester, unl. in PAe. Phototrope Form, kanariengelb. *Phenylsemicarbazon*,  $C_{17}H_{17}O_2N_3$ , aus A. Blättchen, F. 161°, nicht phototrop. — *p-Methoxycinnamaldehydsemicarbazon*,  $C_{17}H_{17}O_2N_3$ , Blättchen, F. 202°, hat nur schwache phototrope Eigenschaften. *Phenylsemicarbazon*,  $C_{17}H_{17}O_2N_3$ , F. 184°, schwach phototrop. *Thiosemicarbazon*,  $C_{11}H_{13}ON_3S$ , kanariengelbe Nadeln, F. 194°, nicht phototrop. (Journ. Chem. Soc. London 123. 2273—79. 1923. Univ. Liverpool.) BOCK.

**A. Skita**, *Zur Stereochemie der trisubstituierten Cyclohexane*. Durch vergleichende Unters. der Hydrierungsprodd. des *as-p.* u. *vic-m-Xylenols* konnte Vf. den Nachweis führen, daß die beiden  $CH_3$ -Gruppen zueinander in *trans*-Stellung stehen. — Direkte Hydrierung von *vic-m-Xylidin* führte neben *1c-Amino-2c,6t-dimethylcyclohexan* noch zu *1c-Amino-2c,6c-dimethylcyclohexan*.

**Versuche** (mit M. Winterhalter u. W. Schneider). *1c-Oxy-2c,5t-dimethylcyclohexan*,  $C_8H_{16}O$ , durch katalyt. Hydrierung von *as-p-Xylenol* in saurer Lsg., Kp. 180°, farblose, pfefferminzartig riechende Fl.; Phenylurethan,  $C_{15}H_{21}O_2N$ , aus A. Nadeln, F. 113°; daneben entsteht bei der Hydrierung *1c,4t-Dimethylcyclohexan*. — *2c,5t-Dimethylcyclohexanon*,  $C_8H_{14}O$ , durch Oxydation des Alkohols mit  $CrO_3$ , F. 178° (korr.); Oxim,  $C_8H_{16}ON$ , aus A. Nadeln, F. 111°; Semicarbazon,  $C_8H_{17}ON_3$ , aus A. Blättchen, F. 173°. — *1c-Oxy-2t,5c-dimethylcyclohexan*,  $C_8H_{16}O$ , aus vorigem Keton durch alkal. Red., angenehm riechendes Öl, Kp. 179° (korr.); Phenylurethan,  $C_{15}H_{21}O_2N$ , aus A. Krystalle, F. 117°. — *1c-Amino-2c,5t-dimethylcyclohexan*,  $C_8H_{17}N$ , durch katalyt. Hydrierung von *2c,5t-Dimethylcyclohexanonoxim* in saurer Lsg., Kp. 166° (korr.); Benzoylverb.,  $C_{15}H_{21}ON$ , aus verd.  $CH_3OH$  F. 120°; Hydrochlorid,  $C_8H_{18}NCl$ , aus A.-Ä. Nadeln, F. 207°; Pikrat,  $C_{14}H_{20}O_7N_4$ , aus A. goldgelbe Blättchen, F. 175°; Phenylthioharnstoff,  $C_{15}H_{21}N_2S$ , aus A. Nadeln, F. 165°. — *1c-Amino-2t,5c-dimethylcyclohexan*,  $C_8H_{17}N$ , aus demselben Oxim durch alkal. Red., Kp. 164° (korr.), zieht an Luft  $CO_2$  an unter Carbonatb.; Benzoylverb.,  $C_{15}H_{21}ON$ , aus A.-Aceton Krystalle, F. 175°; Hydrochlorid,  $C_8H_{18}NCl$ , aus A. Nadeln, F. 247°; Pikrat,  $C_{14}H_{20}O_7N_4$ , gelbe Blättchen, F. 198°; Phenylthioharnstoff,  $C_{15}H_{21}N_2S$ , aus verd. A. Nadeln, F. 222°. — Hydrierung von *as-p-Xylidin* in saurer Lsg. führte zu stereoisomeren 2,5-Dimethylcyclohexylaminen. Trennung über die

Benzoate,  $C_{15}H_{21}ON$ , *trans*-Benzoat scheidet sich aus h. A. zuerst ab, aus A. + Aceton Nadeln, F. 175°, Filtrat mit W. gefällt, aus  $CH_3OH$  Benzoat der *cis*-Form, F. 120°, aus dieser Mutterlauge noch eine Verb., aus PAe. umkristallisiert. Diese Verb. muß nach dem Verseifen angesprochen werden als *1c-Amino-2c,5c-dimethylcyclohexan*,  $C_8H_{17}N$ , Kp. 168° (korr.), D.<sup>20</sup> 0,8860. — *1c-Oxy-2c,6t-dimethylcyclohexan*,  $C_8H_{16}O$ , durch Hydrierung des *vic-m*-Xylenols in saurer Lsg., Kp. 172°; Phenylurethan,  $C_{15}H_{21}O_2N$ , aus A., F. 158°. Durch Oxydation entsteht: *2c,6t-Dimethylcyclohexanon*,  $C_8H_{14}O$ , F. 174°, unl. in W., Geruch mentholartig; Oxim,  $C_8H_{15}ON$ , aus A. Krystalle, F. 86°; Semicarbazon, F. 198°. Geht durch katalyt. Hydrierung in saurer Lsg. wieder über in *1c-Oxy-2c,6t-dimethylcyclohexan*, das auch durch alkal. Red. entsteht. — *1c-Amino-2c,6t-dimethylcyclohexan*,  $C_8H_{17}N$ , durch katalyt. Oximred. in saurer Lsg., Kp.<sub>760</sub> 73°, zieht leicht  $CO_2$  aus der Luft an; Benzoylverb.,  $C_{15}H_{21}ON$ , aus Eg. Krystalle, F. 179°; Hydrochlorid,  $C_8H_{16}NCl$ , aus A. weiße Krystalle, Zers. bei 282°; Pikrat, F. 191°; Acetylverb.,  $C_{16}H_{19}ON$ , aus A., F. 198°; Phenylharnstoff,  $C_{15}H_{21}ON_2$ , aus A., F. 205°; Phenylthioharnstoff,  $C_{15}H_{21}N_2S$ ; dieselbe Aminoverb. entsteht bei alkal. Oximred. — Hydrierung des *vic-m*-Xylidins erfolgte in saurer Lsg. Reduktionsprodd. wurden als Benzoate isoliert u. fraktioniert aus Eg. kristallisiert. Zunächst Abscheidung des Benzoats des *1c-Amino-2c,6t-dimethylcyclohexans*, F. 195°, dann Benzoat des *1c-Amino-2c,6c-dimethylcyclohexans*,  $C_{15}H_{21}ON$ , F. 121°, hieraus freie Base,  $C_8H_{17}N$ , Kp. 168,5°, D.<sup>20</sup> 0,8625; salzsaures Salz,  $C_8H_{16}NCl$ , sintert bei 263°, F. 266° aus Ä. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 2234—44. 1923. Freiburg i. B. u. Kiel, Univ) HABERLAND.

Frederick Challenger, Alan Lawrence Smith und Frederic James Paton, Die Einwirkung von Schwefelwasserstoff, Rhodan und Rhodanwasserstoffsäure auf ungesättigte Verbindungen. Vff. untersuchen die Konst. des Additionsprod. von 2 Mol Carvon bzw. Carvotanacetone u. 1 Mol  $H_2S$  u. kommen auf Grund der Br-Addition, die im 1. Falle zu einem Tetrabromderiv. führt, während Carvotanacetonehydro-sulfid nicht mit Br reagiert, zu den Formeln (I) bzw. (II.). Die Darst. der



entsprechenden Oxime oder Jodmethylate mißlang. Abspaltung von  $H_2S$  ebenso bei der Red. mit Zn u. Eg. oder HCl in der Kälte, bzw. Zn-Staub u.  $NH_4Cl$  in der Wärme. Kolloidales Pd reduziert nicht. — Isothujon u. Carvenon reagieren nicht mit  $H_2S$  in wss.  $NH_3$ . Ebenso wenig Dihydrocarvenon, Tetrhydrocarvenon, Pulegon, Thujaketon, Methylheptenon, Pinen, Limonen, Amylen, Terpeneol, Iso-safrol, Anethol u. Zimtsäure, während *Phenyl-β-methylstyrylketon* sehr leicht  $H_2S$  aufnimmt. In Fortsetzung früherer Verss. (Journ. Chem. Soc. London 121. 104; C. 1922. III. 251) studieren Vff. die Einw. von Rhodan u. HSCN, auf die Triphenylderivv. der Elemente der 5. Gruppe des period. Systems. — An *Triphenylstibin* lagert sich Rhodan an unter B. von *Triphenylstibindithiocyanat*. Phenylthiocyanat entsteht nicht dabei. Mit sd. W. Hydrolyse zu *Triphenylstibinoxythiocyanat*. Eine Mischung der beiden Verb. erhält man bei der Umsetzung von Triphenylstibindichlorid mit  $Pb(SCN)$ , in trockenem Bzl. Das Dirhodanid liefert mit sd. alkoh.  $AgNO_3$ -Lsg. das *Triphenylstibinoxynitrat*. HSCN bildet mit Triphenylstibin keine Additionsverb. — Bei der Anlagerung von Rhodan an Triphenylarsin entsteht nicht das entsprechende Dirhodanid, sondern *Triphenylarsinoxythiocyanat*, ebenso bei der Umsetzung von Triphenylarsindichlorid mit  $Pb(SCN)_2$ . — Ganz anders verläuft die Rk. von Rhodan, bzw. HSCN, mit *Triphenylphosphin*,

wobei lediglich *Triphenylphosphinsulfid* gebildet wird. — Schwierigkeiten bereitet die N-Best. nach der Dumas-Methode bei den obigen Rhodanderivv. Nur durch sehr langsame u. vorsichtige Verbrennung bei hoher Temp. erhält man richtige Resultate.

Versuche. Chlor in Chlf. wirkt auf *Carvonhydrosulfid* bei 20° unter Entw. von HCl; bei Anwendung von mehr als 4 Atomen Cl auf ein Mol Sulfid  $H_2S$  Abspaltung auch bei 0°. Br in Chlf. bei Zimmertemp. bewirkt gleichfalls Zers. Das *Tetrabromid*,  $C_{10}H_{20}O_2Br_4S$ , wird durch Bromierung bei -15° erhalten. Aus Chlf. mit PAe. amorpher Nd. vom F. 110—115° (Zers.). — Bei der Umsetzung des *Carvonhydrosulfids* in Chlf. mit einer äth. Lsg. von  $HgCl_2$ , Zers. unter Abscheidung eines gelben Nd. von  $2HgS \cdot HgCl_2$ . — Acetanhydrid verändert das Hydrosulfid in der Kälte nicht, mit Eg. geringe  $H_2S$ -Entw. — *Triphenylstibindithiocyanat*,  $C_{30}H_{18}N_2S_4Sb$ , aus A. Nadeln, F. 105—106°, unl. in PAe., sonst ll. Zers. bei ca. 250° unter B. von Phenylthiocyanat. — *Triphenylstibinoxythiocyanat*,  $C_{30}H_{18}ONSSb$ , aus Bzl. + PAe. F. 227—228°, unl. in PAe., sonst ll. Mit HSCN in Ä. liefert es das Dithiocyanat. — *Triphenylarsinoxythiocyanat*,  $C_{30}H_{18}ONSA_3$ , aus Aceton + PAe. Krystalle, F. 110° (Zers.); unl. in PAe., sonst ll. Bei seiner Zers. in der Hitze B. von *Triphenylarsinsulfid*, aus A. Nadeln, F. 162°. Bei der Einw. von HSCN auf Triphenylbismuthin entstehen *Diphenylthiocyanbismuthin*, F. 123,5°, u. *Phenylthiocyanbismuthin*, F. 185—186°. — *Amylen* gibt mit Rhodan in äth. Lsg. ein mit Wasserdämpfen flüchtiges Öl, das mit alkoh. NHS ein Mercaptan u. KSCN liefert. *Benzylidenaceton* lagert ebenfalls Rhodan an, unter B. einer gelben krystall. Substanz vom F. 118—120°. — *Carvon* u. *Zimtsäureäthylester* lagern Rhodan gleichfalls an, liefern jedoch nur sehr geringe Ausbeuten an gut krystallisierten Verb. vom F. 254°, bezw. 153°. *l-Pinen* reagiert mit einer äth. Lsg. von HSCN, unter B. einer N- u. S-haltigen Substanz vom F. 92°. (Journ. Chem. Soc. London 1923. 1046—55. 1923. Birmingham, Univ., u. Manchester, Univ.) OHLE.

L. Ruzicka und H. Schinz, *Höhere Terpenverbindungen*. XIII. *Über die Einwirkung erhöhter Temperatur auf die Fichtenharzsäuren*. (XII. vgl. Ruzicka, Balas u. Schinz, Helv. chim. Acta 6. 692; C. 1923. III. 1463.) Die auch von Schorger (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1339; C. 1923. III. 491) bezweifelte Angabe von Knecht u. Hibbert (Journ. Soc. Dyers Colourists 35. 148; C. 1919. III. 262), daß *Abietinsäure* bei 180° in ein Anhydrid übergehe, erwies sich bei Wiederholung der Verss. als falsch. Unter 0,3 mm läßt sich die bei 158° schm. *Abietinsäure* bei 260° unverändert destillieren. Erhitzt man *Abietinsäure* 8 Stdn. im  $H_2$ - oder  $CO_2$ -Strom auf 300°, so werden ca. 0,28 Mol. W., 0,21 Mol.  $CO_2$ , 0,06 Mol. CO, 0,05 Mol.  $CH_4$  u. 0,02 Mol.  $H_2$  abgespalten. Der Rückstand besteht zu 30% aus neutralen Prodd. (*Abietin*  $C_{19}H_{33}$ , *Abieten*  $C_{19}H_{30}$ ) u. liefert bei der Hochvakuumdest. neben den KW-stoffen in geringer Menge kolophoniumähnliche Substanzen, die aus den Harzsäuren durch Abspaltung von H u.  $CH_4$  entstanden sein dürften. Eine der möglichen Teilrkk. dürfte die folgende sein:



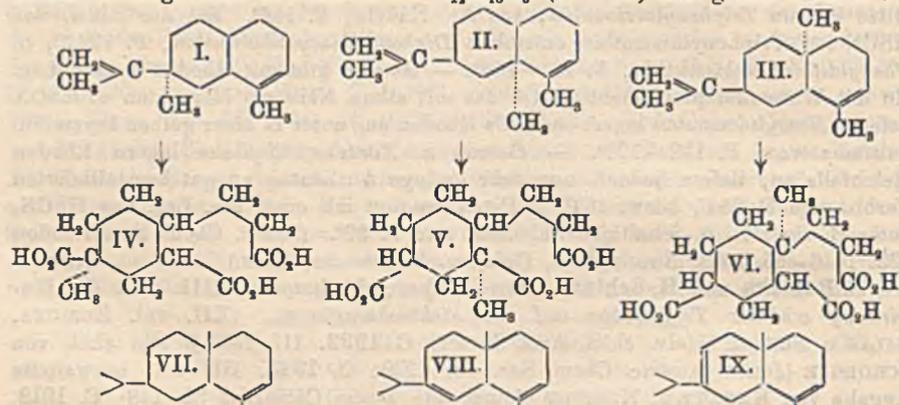
Jedenfalls können die unter 250° gewonnenen *Kolophoniumsorten* keine wesentlichen Mengen eines Anhydrides enthalten. Die Harzsäureanhydride sind nicht destillierbar u. zers. sich bei weiterem Erhitzen. Alle ausgehend von amerikan. Kolophonium gewonnenen KW-stoffe enthalten neben vorwiegend *Abieten*  $C_{19}H_{30}$  etwas *Abietin*  $C_{19}H_{33}$ , für dessen B. das entwickelte CO ein Maß abgibt. Abweichend hiervon müßte der von Aschan u. Virtanen (Liebig's Ann. 424. 209; C. 1921. III. 1419) aus *Pinabietinsäure* erhaltene KW-stoff hauptsächlich *Abietin* enthalten haben. Der von den Vf. aus französ. Kolophonium gewonnene KW-stoff nähert sich der Zus.  $C_{19}H_{30}$ .

Experimentelles. *KW-stoff*  $C_{19}H_{33}$ , erhalten aus *Abietinsäure* durch Er-

hitzen auf 300°. Dickes Öl.  $Kp_{0,1}$  143–145°;  $D_{10}^{10}$  0,9672;  $n_D^{10} = 1,5318$ ;  $[\alpha]_D = +99,4^\circ$ . Gegen Br u.  $KMnO_4$  stark ungesätt. — *KW-stoff*  $C_{18}H_{30}$ , erhalten durch Dest. von amerikan. Kolophonium bei 300°. Dickes Öl.  $Kp_{0,1}$  142–144°;  $D_{10}^{10}$  0,9641;  $n_D^{10} = 1,5326$ ;  $[\alpha]_D = +110,3^\circ$ . Entfärbt Br u.  $KMnO_4$ . Liefert mit Pt +  $H_2$  in Essigester *Dihydroabieten*,  $C_{19}H_{32}$ . Dickes Öl.  $Kp_{0,1}$  145–146°;  $D_{10}^{10}$  0,9470;  $n_D^{10} = 1,5135$ . Gegen Br u.  $KMnO_4$  gesätt. — *KW-stoff*  $C_{19}H_{30}$  aus französ. Kolophonium. I.  $Kp_{13}$  186–187°;  $D_{10}^{10}$  0,9637;  $n_D^{10} = 1,5318$ ;  $[\alpha]_D = +86,7^\circ$ . II.  $Kp_{13}$  190–191°;  $D_{10}^{10}$  0,9640;  $n_D^{10} = 1,5332$ ;  $[\alpha]_D = +91,24^\circ$ . Stark ungesätt. gegen Br u.  $KMnO_4$ . Hier liegt ein Gemisch der *KW-stoffe* aus den beiden Harzsäuregruppen vor, da sich ergab, daß *Dextropimarsäure* bei 300°  $CO_2$ , CO, W. u. einen hochsied. *KW-stoff* (*Pimaren*, *Pimarin*) liefert. (Helv. chim. Acta 6. 833–46. 1923. Zürich, Techn. Hochsch.)

RICHTER.

L. Ruzicka und M. Stoll, *Höhere Terpenverbindungen*. XIV. *Zur Kenntnis des Selinens und der Sesquiterpenalkohole des Selleriesamenöles*. (XIII. vgl. vorst. Ref.) Zwischen den früher (vgl. Helv. chim. Acta 5. 923; C. 1923. I. 591) aufgestellten Formeln I–III. des Selinens läßt sich dadurch entscheiden, daß die daraus hervorgehende *Tricarbonsäure*  $C_{19}H_{30}O_6$  (IV–VI.) nur gemäß Formel VI.



kein tertiäres Carboxyl enthält. Da nun die *Tricarbonsäure* mit alkoh. HCl glatt den *Triäthylester*,  $C_{18}H_{30}O_6$ , vom  $Kp_{0,1}$  170° liefert, dessen Verseifung (parallel der des Camphersäureesters ausgeführt) keine Schwierigkeiten bietet, so kann Formel III. des Selinens bzw. Formel VI. der *Tricarbonsäure* für bewiesen gelten. — Beim Kochen mit alkoh.  $H_2SO_4$  wird  $\alpha$ -Selinen über ein hypothet.  $\gamma$ -Selinen (VII.) zu einem Gemisch von  $\delta$ - u.  $\epsilon$ -Selinen (VIII. u. IX.) invertiert.  $Kp_{13}$  130°;  $D_{14}^{14}$  0,9234;  $n_D^{14} = 1,5167$ ;  $\alpha_D = +194,3^\circ$ . Liefert kein kristallisiertes Hydrochlorid mehr u. geht bei der Dehydrierung mit S viel glatter in *Eudalin* über als  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Selinen. Durch Na u. Amylalkohol wird invertiertes Selinens nicht verändert, sodaß Konjugation der Doppelbindungen unwahrscheinlich ist. — Selleriesamenöl enthält in der Fraktion  $Kp_{13}$  140–170° zu höchstens 1% ein Gemenge bicycl. *Sesquiterpenalkohole*,  $C_{18}H_{30}O$ .  $Kp_{13}$  157–164°;  $D_{13}^{13}$  0,9618;  $n_D^{13} = 1,5049$ ;  $\alpha_D = +4,7^\circ$ . Liefert kein kristallisiertes Hydrochlorid; mit Phthalsäureanhydrid entsteht eine Phthalestersäure, aus der ein Alkohol vom  $Kp_{13}$  158–163° regeneriert wurde. Der nicht in Rk. getretene tertiäre Alkohol zeigte  $Kp_{13}$  ca. 160°. Dehydrierung der Alkohole mit S ergab keinen Naphthalin-KW-stoff. — Anhangsweise werden Verss. über Dehydrierung einiger Sesquiterpenverb. (mit Fr. Liebl u. S. Pontalti) beschrieben. Sowohl *Caryophyllen*, als auch *Santalen*, *Cedren* u. das Sesquiterpen aus *Patschulialkohol* lieferten keinen Naphthalin-KW-stoff. (Helv. chim. Acta 6. 846–55. 1923. Zürich, Techn. Hochsch.)

RICHTER.

L. Ruzicka, S. Pontalti und Fr. Balas, *Höhere Terpenverbindungen*. XV. Über die Sesquiterpenfraktionen des Ysopöls, des Öls von *Eucalyptus globulus*, des Gurjunbalsams und über das Guajol. (XIV. vgl. vorst. Ref.). Die verseifte Fraktion Kp.<sub>12</sub> 110—180° des Ysopöls lieferte 2—3% (auf Ysopöl bezogen) eines bicycl. Sesquiterpens C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>, das durch KMnO<sub>4</sub> gereinigt wurde. Kp.<sub>12</sub> 125°; D.<sub>17</sub><sup>4</sup> 0,9116; n<sub>D</sub><sup>17</sup> = 1,5012. Dehydrierung mit S liefert Cadalin. — Neben dem KW-stoff C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> wurde ein Gemenge von Sesquiterpenalkoholen, wohl vorwiegend der Zus. C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O, erhalten. I. Grünliches, dickes Öl, Kp.<sub>12</sub> 145—146°; II. Kp.<sub>12</sub> 155—156°; D.<sub>16</sub><sup>4</sup> 0,9705; n<sub>D</sub><sup>18</sup> = 1,5059. Liefert mit Phthalsäureanhydrid in geringer Menge eine Phthalestersäure; unverändert bleibt ein tertiärer Sesquiterpenalkohol C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O (?), Kp.<sub>12</sub> 150—152°; D.<sub>17</sub><sup>4</sup> 0,9784; n<sub>D</sub><sup>17</sup> = 1,5096, der nach der Wasserabspaltung (Kochen mit 85%ig. Ameisensäure) durch S zu Cadalin dehydriert u. durch Phthalsäureanhydrid teilweise in ein Sesquiterpen C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> [Kp.<sub>12</sub> 123—125°; D.<sub>16</sub><sup>4</sup> 0,9115; n<sub>D</sub><sup>16</sup> = 1,5045] übergeführt wird. Auch dieser KW-stoff wird zu Cadalin dehydriert. — Die Fraktion Kp.<sub>12</sub> 115—140° des *Eucalyptus globulus*-Öls lieferte bei wiederholter Dest. über K und Na 2 KW-stoffe. I. Sesquiterpen, C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>, Kp.<sub>12</sub> 124—127°; D.<sub>20</sub><sup>4</sup> 0,9078; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4968; α<sub>D</sub> = -12,1°. Bei der Dehydrierung mit S entstehen blaue Öle vom Kp.<sub>12</sub> 130—145° u. 145—160°, die in geringer Menge ein schwarzes Pikrat vom F. 122° geben. II. Sesquiterpen, C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>, Kp.<sub>12</sub> 127—131°; D.<sub>20</sub><sup>4</sup> 0,9172; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5001; α<sub>D</sub> = -4,3°. Gibt kein kristallisiertes Hydrochlorid. Dehydrierung mit S liefert Cadalin. Die Alkoholfraktion des *Eucalyptus*-öls Kp.<sub>12</sub> 140—170° schied nach dem Verseifen kein Globulol ab; das durch Kochen mit 85%ig. Ameisensäure entstandene Sesquiterpen ließ sich zu Cadalin dehydrieren. Das *Eucalyptus globulus*-Öl enthält also im Gegensatz zu anderen *Eucalyptus*-ölen Vertreter des Cadinentypus. — Guajol liefert als tertiärer Alkohol bei 130° keine Phthalestersäure. Beim Kochen mit 85%ig. Ameisensäure erhält man Guajen, C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>, Kp.<sub>12</sub> 128—130°; D.<sub>19</sub><sup>4</sup> 0,9115; n<sub>D</sub><sup>19</sup> = 1,5022; α<sub>D</sub> = -16,8°. Dehydrierung des KW-stoffes oder des Globulols (soll wohl heißen: Guajols. Der Ref.) mit S erzeugt ein tiefblaues Öl (Kp.<sub>12</sub> 130—160°), das ein schwarzes Pikrat vom F. 115° liefert. — Die Sesquiterpene aus Gurjunbalsam wurden durch Dest. über Na in folgende Fraktionen zerlegt; I. 60 g. Kp.<sub>12</sub> 116 bis 122°; D.<sub>15</sub><sup>4</sup> 0,9281; n<sub>D</sub><sup>15</sup> = 1,5052; α<sub>D</sub> = -28,5°. II. 100 g. Kp.<sub>12</sub> 122—126°; D.<sub>15</sub><sup>4</sup> 0,9285; n<sub>D</sub><sup>15</sup> = 1,5047; α<sub>D</sub> = -14,8°. III. 10 g. Kp.<sub>12</sub> 126—135°; D.<sub>15</sub><sup>4</sup> 0,9372; n<sub>D</sub><sup>15</sup> = 1,5084; α<sub>D</sub> = +17,2°. II. liefert mit S ein blaues Dehydrierungsprod. vom Kp.<sub>12</sub> 120—150°. Gurjunhydrochlorid wurde durch Kochen mit alkoh. KOH in einen KW-stoff C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> übergeführt, dessen Hauptfraktion Kp.<sub>12</sub> 123—129°; D.<sub>15</sub><sup>4</sup> 0,9246; n<sub>D</sub><sup>15</sup> = 1,5101; α<sub>D</sub> = -38,1° zeigt u. durch Kochen mit 90%ig. Ameisensäure nicht wesentlich verändert wird. Mit Pt + H<sub>2</sub> in Essigester liefert er als bicycl. Verb. ein Tetrahydroderiv. C<sub>15</sub>H<sub>28</sub>, Kp.<sub>12</sub> 125—130°; D.<sub>15</sub><sup>4</sup> 0,9021; n<sub>D</sub><sup>15</sup> = 1,4910. Die isomerisierten Gurjunene lassen sich nicht zu Naphthalin-KW-stoffen dehydrieren. Demnach sind entweder nicht alle Sesquiterpene der D. 0,915—0,92 Hydronaphthaline, oder es lassen sich nicht alle Hydronaphthaline zu Naphthalinen dehydrieren. (Helv. chim. Acta 6. 855—65. 1923. Zürich, Techn. Hochsch.)

RICHTER.

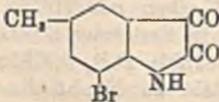
Harold Oddy, *Einige Verbindungen aus Malein- und Fumarsäure*. Die Methode von RUBIDGE u. QUA (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 732; C. 1914. I. 1949) zur Darst. von Diphenylphthalid aus Phthalsäureanhydrid ließ sich auf das Maleinsäureanhydrid nicht anwenden; das erwartete Diphenylcrotonlacton wurde auch aus dem gemischten Anhydrid der Benzoylacrylsäure u. Eg. nicht erhalten. Vf. stellt mehrere ungesätt. Ketosäuren aus Maleinsäureanhydrid dar; einige von ihnen lagern leicht Br an, andere nicht. Aus Fumarsäurechlorid u. KW-stoffen entstehen nach FRIEDEL-CRAFTS ungesätt. Diketone; in 2 Fällen ließen sich die gelben trans-

Formen in Eg.-Lsg. durch Bestrahlung mit Sonnenlicht in die farblosen cis-Verbb. umlagern.

Experimentelles. *Benzoylacrylsäure*. Ein Gemisch von 3 g Maleinsäureanhydrid, 25 ccm Bzl. u. 9 g  $AlCl_3$  wird, nach 20 Min. bei Zimmertemp.  $1\frac{1}{2}$  Stde. auf  $60^\circ$  erwärmt. —  $\beta$ -*p*-Toluylacrylsäuremethylester. Kp.<sub>16</sub>  $240-245^\circ$ . Aus Eg., F.  $45,5-46^\circ$ . Ll. in Ä., Chlf., Bzl. u. A. —  $\beta$ -*p*-Toluyl- $\alpha$ -chlorpropionsäure,  $C_{11}H_{11}O_2Cl$ . 1 g Säure wurde mit 25 ccm konz. HCl in einer geschlossenen Flasche 60 Tage lang aufbewahrt. Aus viel Toluol, F.  $144-144,5^\circ$ . L. in Aceton u. A., weniger ll. in Ä. u. Chlf. —  $\beta$ -*p*-Toluyl- $\beta$ , $\alpha$ -dibrompropionsäure,  $C_{10}H_{10}O_2Br_2$ . Aus  $75\frac{1}{2}$ ig. N<sub>2</sub>OH umkrystallisiert. L. in Chlf., Bzl., Aceton u. A. —  $\beta$ , $\beta$ -Naphthoylacrylsäure. Aus 5 g Anhydrid, 7 g  $C_{10}H_8$ , 35 ccm Bzl. u. 15 g  $AlCl_3$ . Von der Benzoylacrylsäure durch fraktionierte Fällung aus der Lsg. der Na-Salze getrennt. Aus viel  $10\frac{1}{10}$ ig. HCl umkrystallisiert. Über den Methylester gereinigt, F.  $189-190^\circ$ . Ll. in Aceton, A., Ä., Eg. u. Chlf., wl. in Bzl. — *Methylester*. Tafeln, F.  $94-95^\circ$ . L. in Eg., Chlf. u. Bzl. —  $\beta$ -*p*-Phenylbenzoylacrylsäure. Aus Essigsäure gelbe Nadeln, F.  $167-168^\circ$ . L. in Aceton, Ä. u. A., unl. in k. Bzl. u. Toluol. — *Methylester*. Aus A., F.  $73,5-74^\circ$ . Ll. in Bzl., Aceton u. Ä. —  $\beta$ -*p*-Phenylbenzoyl- $\alpha$ , $\beta$ -dibrompropionsäure,  $C_{16}H_{13}O_2Br_2$ . Aus Toluol, F.  $180-181^\circ$ . Ll. in A., Aceton u. A., wl. in Bzl. u. Toluol. — *Methylester* aus A., F.  $120-121^\circ$ . L. in Aceton, Ä., Eg. u. Bzl. —  $\beta$ -*meso*-Anthroylacrylsäure. Aus Eg., F.  $261^\circ$ . L. in Aceton u. Chlf., wl. in Bzl., Toluol. Na- u.  $NH_4$ -Salz in W. wl. — *Methylester*. Aus Eg. Nadeln, F.  $149,5$  bis  $150^\circ$ . L. in Aceton, Chlf. u. Bzl., weniger ll. in Eg. — *Di-p*-toluyläthan (*trans*). Aus  $CH_3OH$  hellgelbe Krystalle, F.  $134,5^\circ$ . L. in Bzl., Aceton, Ä., Chlf. u. Eg., wl. in  $OH_2CH$  u. A. — *Di-p*-toluyläthylendibromäthan,  $C_{18}H_{16}O_2Br_2$ . Nadeln, F.  $200-200,5^\circ$ . Unl. in Bzl., Toluol, Ä. u. Aceton, wl. in Eg., etwas löslicher in Chlf. — *Di-p*-toluyläthylen (*cis*). Aus A., F.  $152^\circ$ . — *Di-2,4*-xylyläthylen (*trans*). Aus A., F.  $125,5-126^\circ$ . L. in Bzl., Aceton, Ä., Chlf. u. Eg., wl. in  $CH_3CH$  u. A. — *Di-2,4*-xylyldibromäthan,  $C_{10}H_{10}O_2Br_2$ . Nadeln, F.  $145^\circ$ . Unl. in Bzl., Aceton u. A., w. l. in Chlf. — *Di-2,4*-xylyläthylen (*cis*). Aus Lg. Nadeln, F.  $65-65,5^\circ$ . L. in Aceton, Ä., Bzl. u. Chlf. — *Di-p*-phenylbenzoyläthylen (*trans*). Gelbes Pulver, F.  $247,5-248^\circ$ . Wl. in Bzl. u. Eg., etwas löslicher in Chlf. — *Di-p*-phenylbenzoyldibromäthan,  $C_{18}H_{20}O_2Br_2$ . F.  $218-218,5^\circ$ . Wl. in Aceton u. Ä. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 2156—60. 1923. Toronto [Can.])

SONN.

Marcelle Ressay und Andrei P. Octodocsu, Über die Darstellungen der Isatinhomologen: Darstellung des 5-Methyl-7-bromisatins. Auf dem gleichen Wege wie 7-Methyl-5-bromisatin (vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 637; C. 1923. III. 1225) wurde, ausgehend von *p*-Toluidin, jetzt auch die isomere Verb. mit umgekehrter Stellung von  $CH_3$  u. Br (Formel nebenst.) gewonnen. Der Farbton der Verb. ist noch tiefer als von jenem, es zeigt auch gegen Gewebe, auf denen beide gut wasch- u. lichtechte Färbungen geben, größere Affinität u. Färbekraft.

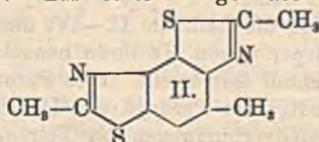
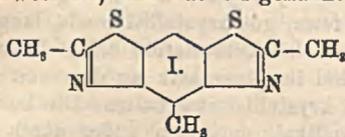


*Acetylbrom-p*-toluidid, Nadeln, F.  $117,5^\circ$  (Block MAQUENNE). — *Benzoylbrom-p*-toluidid, lange, blattartige Nadeln aus A. (ähnlich Borsäure), F.  $125^\circ$ . — *Brom-p*-toluidin, Öl, Kp.  $240^\circ$ , Geruch ähnlich *p*-Toluidin, unl. in W., sl. in A. — *Isonitrosobromacetyl-p*-toluidin, aus Chlorhydrat des vorigen mit Hydroxylaminchlorhydrat u. Chloralhydrat u. Spaltung des erst entstandenen Amidins (braunes Prod.), F.  $205^\circ$ . — *5-Methyl-7-bromisatin*,  $C_9H_8O_2NBr$ , aus dem vorigen durch sd.  $H_2SO_4$ , orangefarbene prismat. Nadeln, F.  $180^\circ$ , wl. in k. W., l. in  $H_2SO_4$  mit violetter Farbe, in NaOH unter B. des Methylbromisatats. Oxim, F.  $230^\circ$ . Phenylhydrazon, F.  $242^\circ$ . (Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 1297—99. 1923.)

SPIEGEL.

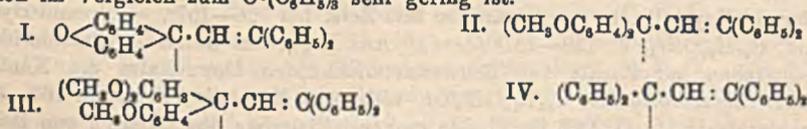
Stephen Rathbone Holden Edge, *Benzbisthiazole*. Teil III. (II. vgl. Journ.

Chem. Soc. London 123. 153; C. 1923. I. 936.) Einen einwandfreien Beweis, daß die Oxydation der *Dithioacetyl*deriv. von *m-Phenylendiamin* u. seinen Homologen zu *s. Benzbi*thiazolen führt, wurde am Beispiel des *2,6-Dithioacetylaminotoluols* erbracht, das mit Leichtigkeit in das *2,4,6-Trimethylbenzbi*thiazol (I.) übergeht, während, wie früher gezeigt, die B. des *2,4,7-Trimethylbenzisobi*thiazols (II.) aus dem *Dithioacetyl*deriv. des *2,4-Diaminotoluols* nur sehr schwierig erfolgt. Bemerkenswert ist, daß das erstgenannte *s. Prod.* nur als einsäurige Base fungiert.

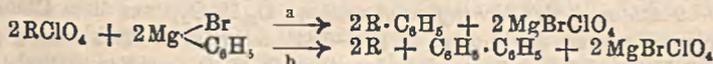


Versuche. *Di*acetyl-*2,6-toluylendiamin*,  $C_{11}H_{14}N_2O_2$ , F. 302—303°. — *Dithioacetyl-2,6-toluylendiamin*,  $C_{11}H_{14}N_2S_2$ , aus A. hellbraunes Pulver, F. 275°. — *2,4,6-Trimethylbenzbi*thiazol,  $C_{11}H_{10}N_2S_2$  (I.), durch Oxydation vorst. Verb. mit  $K_4Fe(CN)_6$  in NaOH, aus A. mattgelbe Krystalle, F. 185—186°, Kp.<sub>40</sub> 280° (leichte Zers.). — *Jodmethylat*, durch 6-std. Erhitzen mit  $CH_3J$  auf 150° aus A. Nadelchen, F. 211° (Zers.). (Journ. Chem. Soc. London 123. 1011—14. 1923. Strand, Kings College.) OHLE.

Karl Ziegler, *Zur Kenntnis des dreiwertigen Kohlenstoffs*. I. Über *Tetraarylallylradikale* und ihre *Derivate*. (3. Mitteilung über *mehrfach arylsubstituierte Vinylcarbinole* u. ihre *Deriv.*) (2. vgl. ZIEGLER u. OCHS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2257; C. 1922. III. 1130.) Vf. beschreibt die allgemeinen Eigenschaften von *Deriv.* des *9-β,β-Diphenylvinylxanthens*, dann Abkömmlinge  $OCH_3$ -substituierter *Tetra*phenylpropene u. schließlich *Deriv.* des *1,1,3,3-Tetra*phenylpropens. Die wichtigsten Ergebnisse dieser Unterss. sind: 1. *Tetraarylallylalkohole* sind wie die *Triarylcarbinole* Pseudobasen, die mit Säuren beständige, gefärbte Komplexsalze bilden. 2. *Tetraarylallylchloride* sind nicht existenzfähig, sie spalten im Entstehungszustande HCl ab u. gehen in *Tetraarylallene* über. 3. *Tetraarylallene* bilden mit Säuren die gleichen Salze, die man auch aus den *Carbinolen* 1 erhält. — Die Ergebnisse dieser Unterss. dienen zum Nachweise der Existenzfähigkeit der freien *Tetraarylallylradikale*, von denen gefunden wurde, daß sie durchweg in monomolekularer Form (analog dem *Triphenylmethyl*) existieren können u. daß ihre Neigung zur Assoziation im Vergleich zum  $C(C_6H_5)_3$  sehr gering ist.



Die Darst. der Radikale I.—IV. erfolgt z. B. bei I. über das Perchlorat des *9-β,β-Diphenylvinylxanthyls* mit *Phenyl-* oder *Naphthyl-MgBr* nach folgender Gleichung ( $R = I$ ):



Die Rk. nach b macht 60—70% der Gesamtumsetzung aus. Daß das dem *Hexaphenyläthan* entsprechende *Di-9-β,β-diphenylvinylxanthyl* wirklich vorliegt, zeigt nicht nur die Mol.-Gew.-Best. (in gefrierendem Naphthalin ist die Dissoziation von  $(L)_2$  zu 60% in 2 Mol. l. festgestellt worden), sondern auch folgende Eigenschaften sprechen dafür: 1. Die farblose Substanz ist 1. in Bzl. oder Toluol mit gelber Farbe. Die Lsg. wird beim Erhitzen braun, beim Abkühlen wieder gelb, sofern keine Luft Zutritt. 2. Durch Luft werden die gefärbten Lsgg. farblos durch B. des gut krystallisierenden *9-β,β-Diphenylvinylxanthylperoxyds*. 3. Chinon ver-

hält sich ähnlich wie  $O_2$ , es bildet sich anscheinend ein Analogon des Hydrochinon-bistriphenylmethyläthers. 4. Mit Br entsteht 9- $\beta,\beta$ -Diphenylvinylxanthylbromidtetra-bromid. 5. Analog  $C(C_6H_5)_3$  wird die Substanz durch Hydrazobenzol zu 9- $\beta,\beta$ -Diphenylvinylxanthen reduziert. 6. Der radikalartige Körper addiert Na u. K zu tiefgefärbten Metallverb., die mit W. Diphenylvinylxanthen, mit  $C_2H_5Br$  9-Äthyl-9- $\beta,\beta$ -diphenylvinylxanthen liefern. 7. Wie  $C(C_6H_5)_3$  wird die Verb. an Diphenylstickstoff addiert zu 9- $\beta,\beta$ -Diphenylvinylxanthyl-diphenylamin. Im Gegensatz zu I. lassen sich die Radikale II.—IV. direkt als feste, gut krystallisierende, lange haltbare Körper fassen. In ihren benzol. Lsgg. ist die Dissoziation bei 5° bis zu 80% experimentell festgestellt. Ihre Peroxyde sind im Gegensatz zu dem von I. sehr unbeständig; nur Peroxyd von IV. ließ sich krystallisiert erhalten. Die komplexen Alkalimetallverbindungen der Tetraaryllallylradikale entstehen außer durch direkte Einwirkung der Metalle auch aus den Perchloraten in ätherischer Suspension mit Alkalimetallstaub. Es konnte die Na-Verbindung des sich vom Xanthen ableitenden Allylradikals aus 9- $\beta,\beta$ -Diphenylvinylxanthen u. Na dargestellt werden, es findet hier also Substitution des am C-Atom 9 haftenden H statt. — Bei Beurteilung der Gesamtergebnisse des Vfs. muß man zunächst einen Widerspruch im Verh. der Tetraaryllallylradikale u. der Triarylmethyle berücksichtigen: Bei letzteren wirkt Zusammenschluß zweier Benzolkerne durch O zum Xanthenderiv. der Assoziation der Radikale entgegen, während die gleiche Veränderung im Bau des Tetraphenylallylmol. den Assoziationsgrad hinaufsetzt. Diese Xanthenderiv. sind daher beim Vergleich der Assoziationsgrade verschiedener Radikale auszuschalten. Aus den sonstigen Ergebnissen der Arbeit ist aber zu schließen, daß die Existenzfähigkeit der Tetraaryllallylradikale als wichtiges Argument für die Brauchbarkeit der Thiele-Wernerschen Theorie gelten kann.

Versuche. (Mit Georg Bremer, Fritz Thiel und Fritz Thielmann.) 9- $\beta,\beta$ -Diphenylvinylxanthenol,  $C_{27}H_{20}O_2$ , aus Xanthon u.  $\beta,\beta$ -Diphenylvinyl-MgBr aus Ä. + Pae. Nadeln, ll. in organ. Lösungsm., l. in konz.  $H_2SO_4$  mit tieferer Farbe (Sulfat). Bei langsamem Erhitzen Abspaltung von W. u. F. 205—206°, im vorgewärmten Bad Zers. bei 120°. Perchlorat (vgl. ZIEGLER u. OCHS, l. c) wird besser erhalten, wenn man die äth. Lsg. des Carbinols eindampft, mit Bzl. aufnimmt u. dann mit  $HClO_4$  u. Essigsäureanhydrid unter Rühren fällt. — Chlorid-Hydrochlorid (l. c) existiert in 2 Modifikationen: hellrote, feine Nadeln u. dunkelrote, grün-schillernde Krystalle, im vorgewärmten Bad Zers. bei 156—157°. — Bromid-Hydrobromid,  $C_{27}H_{20}OBr_2$ , F. 130—131° (Zers.). Aus Lsgg. des Chlorid-Hydrochlorids in Eg. entstehen auf Zusatz von Schwermetallchloriden Doppelsalze des Xanthylchlorids: Zinkchloridsalz,  $C_{27}H_{19}OCl_2Zn$ , rotbraune Krystalle, Zers. bei 165—166°, Eisenchloridsalz,  $C_{27}H_{19}OCl_2Fe$ , beide umkrystallisierbar aus Gemisch von Bzl. u.  $C_6H_5NO_2$ . — Chloridtetra-bromid,  $C_{27}H_{19}OClBr_4$ , u. Bromidtetra-bromid,  $C_{27}H_{19}OBr_5$ , rotbraune krystallin. Pulver, Zers. bei 123—124° bezw. 128—129°, verlieren an Luft Halogen. — 9- $\beta,\beta$ -Diphenylvinylidenxanthen, aus Chloridhydrochlorid mit sd. verd. NaOH. — 9-Äthoxy-9- $\beta,\beta$ -diphenylvinylxanthen,  $C_{30}H_{24}O_2$ , aus dem Chloridhydrochlorid mit A., aus sd. A. Nadeln, F. 133—134°, mit Säuren Rückbildung gefärbter Salze. — 9-Methoxy-9- $\beta,\beta$ -diphenylvinylxanthen,  $C_{28}H_{22}O_2$ , aus Bzn. Blättchen, F. 136 bis 137°. — 9- $\beta,\beta$ -Diphenylvinylxanthen,  $C_{27}H_{20}O$ , aus 9- $\beta,\beta$ -Diphenylvinylxanthylhydrochlorid in A. mit amalgamierter Zn-Wolle u. HCl; aus Bzn. Krystalle, F. 164 bis 165°, wl. in A. u. Eg., ll. in Bzl. Darst. auch durch Kochen von 1,1-Diphenyl-2,9-xanthyläthylalkohol (s. d.) mit  $P_2O_5$  oder Einleiten von HCl in sd. Eg.-Lsg. des Alkohols. — Erwärmen von Xanthylol mit Malonsäure u. Pyridin auf 60—100° gibt 9-Xanthylessigsäure. — Äthylester,  $C_{17}H_{16}O_3$ , F. 42°, ll. Hieraus mit  $C_6H_5MgBr$  1,1-Diphenyl-2,9-xanthyläthylalkohol,  $C_{27}H_{22}O_2$ , aus A. oder Bzn. Nadeln, F. 129°, Kp., 185°. — 1,1,2-Tribrom-2,2-diphenyläthan,  $C_{14}H_{11}Br_3$ , entsteht neben Xanthyl-

perbromid aus 9- $\beta$ , $\beta$ -Diphenylvinylxanthen in Ä. mit Br, aus Chlf. + PAe. Nadeln, F. 88—89°, Zers. u. Braunfärbung, sd. methylalkoh. KOH gibt 1,1-Diphenyl-2,2-dibromäthylen,  $C_{14}H_{10}Br_2$ , aus  $CH_3OH$ , F. 83°. — Aus 9- $\beta$ , $\beta$ -Diphenylvinylxanthen mit HJ entsteht Xanthan. — 9-Äthyl-9- $\beta$ , $\beta$ -diphenylvinylxanthen,  $C_{20}H_{24}O$ , aus Diphenylvinylxanthylerchlorat mit  $C_2H_5MgBr$  u.  $HClO_4$ -Essigsäureanhydrid, aus h. Bzn., F. 129—130°. Spaltung mit Br gibt wieder 1,1,2-Tribrom-2,2-diphenyläthan. — Perbromid läßt sich in gelbes Perchlorat überführen, das durch Hydrolyse 9-Äthylxanthylerchlorat u. ein Br-haltiges Prod. gibt. — Perchlorat des 9-Äthylxanthenols,  $C_{15}H_{18}OClO_4$ , orangegelb, Zers. bei 211° (wie Spaltprod.). — Di-9- $\beta$ , $\beta$ -diphenylvinylxanthylyl,  $C_{24}H_{28}O_2$  (I.), aus dem Perchlorat +  $C_6H_5MgBr$  (App. vgl. Original), farbloses, krystallin. Pulver, wl. in A. u. PAe., ll. mit tiefbrauner Farbe in Bzl., Toluol u. Chlf., F. 144—145° unter Braunfärbung. Als Nebenprod. entsteht 9-Phenyl-9- $\beta$ , $\beta$ -diphenylvinylxanthen,  $C_{23}H_{24}O$ , aus A. Nadelaggregate, F. 137 bis 138°. Durch Spalten mit Br u. Behandeln mit  $HClO_4$  9-Phenylxanthylerchlorat,  $C_{19}H_{18}OClO_4$ , F. 281—282°, Red. mit HJ gibt Phenylxanthen. — 9- $\alpha$ -Naphthyl-9- $\beta$ , $\beta$ -diphenylvinylxanthen,  $C_{27}H_{26}O$ , aus dem Perchlorat mit  $C_{10}H_7MgBr$  neben dem Naphthylradikal. Trennen durch Einleiten von Luft u. Behandeln mit  $HClO_4$ . Aus Bzl. +  $CH_3OH$  weiße Nadeln, F. 180—181°. — Peroxyd des Xanthyldradikals vgl. ZIEGLER u. OCHS (l. c.). Mit Br entsteht 9- $\beta$ , $\beta$ -Diphenylvinylxanthylerbromid-perbromid, mit Hydrazobenzol 9- $\beta$ , $\beta$ -Diphenylvinylxanthen. — 9- $\beta$ , $\beta$ -Diphenylvinylxanthyldiphenylamin,  $C_{28}H_{28}NO$ , aus dem Radikal + Tetraphenylhydrazin in Toluol. Aus Bzn. Blättchen, F. 194—196° (Braunfärbung). — Alkalimetallverb. des 9- $\beta$ , $\beta$ -Diphenylvinylxanthyls. B. erfolgt durch Addition in Ä. Na-Verb. bleibt meistens in Lsg. (grün-rot-dichroit.), K-Verb. kupferroter, krystallin. Schlamm oder Nadeln. Trockene Luft entfärbt die Lsgg., ebenso  $H_2O$  u. A.  $C_2H_5Br$  bildet unter Entfärbung KBr neben 9-Äthyl-9- $\beta$ , $\beta$ -diphenylvinylxanthen. — 1,1-Di-p-anisyl-3,3-diphenylpropan,  $C_{19}H_{20}O_2$ , aus dem entsprechenden Diphenylallen mit Na + sd. A. Aus A. Nadeln, F. 86—88°. — 1,1-Di-p-anisyl-1-äthyl-3,3-diphenylpropan,  $C_{21}H_{20}O_2$ , aus A. Nadelchen, F. 104—105°. — 1,1-Di-p-anisyl-3,3-diphenylallyl,  $C_{20}H_{20}O_2$  (II.), dunkelgrüne Täfelchen. K-Verb. wl. in Ä., gibt mit  $C_2H_5Br$  1-Äthyl-1,1-di-p-anisyl-3,3-diphenylpropan. — 1,1-o,p,p'-Trimethoxydiphenyl-3,3-diphenylallylalkohol,  $C_{20}H_{28}O_4$ , aus o,p,p'-Trimethoxybenzophenon +  $\beta$ , $\beta$ -Diphenylvinyl-MgBr, Zers. mit  $NH_4Cl$ -Lsg.; aus A. Blättchen, Zers. bei 130—131°, l. in konz. Säuren mit intensiv violetter Farbe. — 1,1-o,p,p'-Trimethoxydiphenyl-3,3-diphenylallen,  $C_{20}H_{26}O_3$ , aus voriger Verb. bei 140—150°, aus A. F. 134—135°. Mit  $HClO_4$ -Essigsäureanhydrid entsteht 1,1-o,p,p'-Trimethoxydiphenyl 3,3-diphenylallylperchlorat,  $C_{20}H_{27}O_8$ , rote Nadelchen, Zers. 114°. — 1,1-o,p,p'-Trimethoxydiphenyl-3,3-diphenylallylyl,  $C_{20}H_{27}O_3$  (III.), dunkel blaugrüne Kryställchen. — 1,1,3,3-Tetraphenylallylälthyläther,  $C_{28}H_{26}O$ , aus Tetraphenylallylalkohol mit A. +  $H_2SO_4$ , aus A. Krystalle, F. 106—107°. — 1,1,3,3-Tetraphenylallylperchlorat,  $C_{27}H_{21}ClO_4$ , aus Tetraphenylallylalkohol oder Tetraphenylallen mit  $HClO_4$ -Essigsäureanhydrid, Zers. bei 63—64°, krystallin. schokoladenbraunes Prod., leicht zersetzlich. Schütteln mit NaOH bewirkt B. des Allylalkohols. 1,1,3,3-Tetraphenylallylyl,  $C_{27}H_{21}$  (IV.), aus vorigem +  $C_2H_5MgBr$ , grasgrünes, krystallin. Pulver, aus dessen äth. Suspension beim Einleiten von Luft 1,1,3,3-Tetraphenylallylperoxyd,  $C_{24}H_{14}O_3$ , entsteht. — Tetraphenylallylkalium, tiefrot, wl. in Ä. (LIEBIGS Ann. 434. 34—78. 1923. Marburg.) HABERLAND.

Wilhelm Traube, Über Orthodiaminopyrimidine und ihre Überführung in Purine. (Versuche gemeinsam mit Friedrich Schottländer, Carl Goslich, Robert Peter, Franz Andreas Meyer, Heinrich Schlüter, Wilhelm Steinbach und Karl Bredow.) Aus o-Diaminopyrimidinen entstehen Purinderivv. nicht nur durch Einw. von  $HCOOH$ , sondern auch durch ihre Homologen, zweibas. Säuren, sowie

Cyanessigsäure. Purinderiv. entstehen auch aus Harnstoff-, Thioharnstoff- oder Urethanderiv. der Diaminopyrimidine durch Entziehen von  $\text{NH}_3$  oder A.

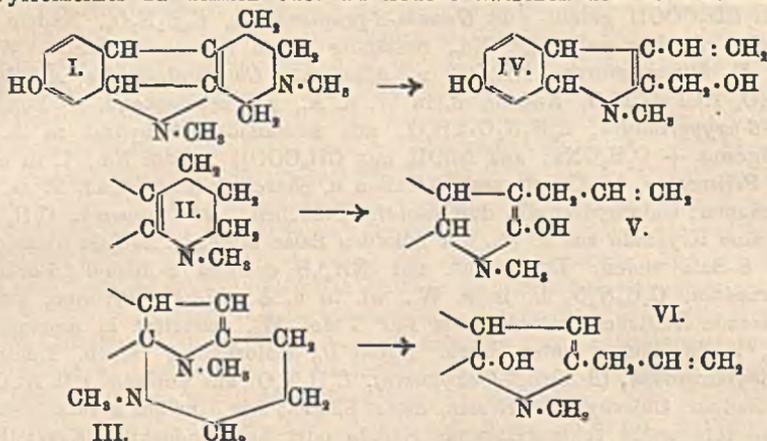
Versuche. *4-Amino-2,6-dioxypyrimidin* durch Einw. von Cyanessigester auf äquimolekulare Menge  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  in sd. alkoh. 1—2%  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  enthaltender Lsg. Überführung in *4,5-Diamino-2,6-dioxypyrimidin* nach Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 1382 [1900]. — *4-Amino-5-carbamino-2,6-dioxypyrimidin*,  $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_5\text{O}_3$ , aus 4,5-Diamino-2,6-dioxypyrimidinsulfat (1 Mol.) + 3 Mol.  $\text{KCNO}$  in W. (1½ Stde. Kochen), weißes Krystallpulver. Ll. in h. W., l. in Alkalien u.  $\text{NH}_4\text{OH}$ , in Säuren nach längerem Kochen unter Abspaltung von  $\text{NH}_3$  u. B. von *Harnsäure*,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3$ , die auch beim Erhitzen der trocknen Substanz auf 230° entsteht. — Aus 4,5-Diamino-2,6-dioxypyrimidinsulfat in  $\text{NaOH}$  +  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CNO}$  entsteht *Phenylharnstoff des 4,5-Diamino-2,6-dioxypyrimidins*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_5\text{O}_3$ , farblose Nadelchen, wl. in W. — *9-Phenylharnsäure*,  $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{N}_4\text{O}_3$ , aus letzterem mit sd. 20%ig.  $\text{HCl}$ , aus h. W. silberglänzende Blättchen. — *3-Methyl-4-amino-2,6-dioxypyrimidin*, aus Methylharnstoff u. Cyanessigester in sd. alkoh.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ -haltiger Lsg. — *3-Methyl-4-amino-5-acetylamino-2,6-dioxypyrimidin*,  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_5$  +  $2\text{H}_2\text{O}$ , aus h. W. Nadelchen. Aus dem Na-Salz dieser Verb. entsteht bei 230—240° das Na-Salz des *3,8-Dimethylxanthins* als bräunliche blättrige M.; hieraus *3,8-Dimethylxanthin*,  $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_3$ , Nadeln, die Krystallw. bei 140° verlieren, ll. in h. W. u. A., l. in Alkalien unter Salzbildung; in Säuren beim Kochen wl., reduziert nicht ammoniakal. Ag-Lsg. — *Phenylthioharnstoffderiv. des 3-Methyl-4,5-diamino-2,6-dioxypyrimidins*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_5\text{O}_3\text{S}$ , weiße Krystalle, verlieren bei ca. 140° 1½ Mol. W., unl. in k. W., A. u. Ä., sl. in Eg., Entschwefelung durch Kochen mit alkal.  $\text{Pb}$ -Lsg. Mit sd. 20%ig.  $\text{HCl}$  entsteht *3-Methyl-8-thio-9-phenylharnsäure*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_3\text{S}$ , unl. in W., A., Bzl., Eg. u. verd. Säuren, ll. in Alkalien; aus  $\text{NH}_4\text{OH}$  mit  $\text{CH}_3\text{COOH}$  gefällt kreuzförmige Zwillingkrystalle. Beim Erwärmen mit  $\text{Pb}$ -Acetat gelblicher Nd. — *3-Methyl-9-phenylxanthin*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_3$ , aus vorigem mit w.  $\text{HCl}$  +  $\text{NaNO}_2$ . Nadeln aus h. A., ll. in Eg., Alkalien u.  $\text{NH}_4\text{OH}$ . — *3-Methyl-2,6-dioxy-4-amino-5-oxalaminopyrimidin*,  $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_5$  +  $\text{H}_2\text{O}$ , aus Methyldiaminodioxypyrimidin u.  $(\text{COOH})_2$  (160—170°), aus  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gefällt Nadeln; reduziert Ag-Lsg. beim Erwärmen, mit rauchender  $\text{HNO}_3$  eingedampft purpurroter Rückstand. Krystallw. entweicht bei 150°. — *3-Methylxanthin-8-carbonsäure*,  $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_4 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , aus dem Na-Salz des vorigen bei 250 bis 260° entsteht das Na-Salz der Dicarbonsäure; freie Säure weiße Blättchen oder Nadeln; nadelförmiges Ba-Salz; mit Schwermetallsalzen Ndd.. — *3-Methyl-2,6-dioxy-4-amino-5-cyanacetaminopyrimidin*,  $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_5\text{O}_5$ , aus Methylidioxydiaminopyrimidin + Cyanessigsäure (120—130°) aus h. W. glänzende, weiße Nadeln. — *3-Methylxanthin-8-essigsäure*,  $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_4\text{O}_4$ , aus vorigem durch  $\text{NaOH}$ , aus h. W. weiße Nadeln. Rkk. wie die Carbonsäure. *Methylester*,  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_4$ , Nadeln, ll. in h. A. — *3-Methyl-2,6-dioxy-4-amino-5-succinaminopyrimidin*,  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_4\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , aus  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gefällt Nadeln. Na-Salz auf 250—260° erhitzt, gibt nach Ansäuern der wss. Lsg. *3-Methylxanthin-8-propionsäure*,  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Verliert bei 130° Krystallw. *Äthylester*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4$ , aus W. Nadeln, ll. in A. u. W. *Amid*,  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_5\text{O}_3$ , aus verd.  $\text{NH}_4\text{OH}$  Nadelchen. — *1,3,8-Trimethylxanthin*,  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_3$ , aus *1,3-Dimethyl-4,5-diamino-2,6-dioxypyrimidin* (B. analog der Monomethylverb. aus Dimethylharnstoff) mit sd. Essigsäureanhydrid; aus W. rhomb. Prismen, 1 g l. in 25—30 ccm sd. W., ll. in Säuren, Geschmack bitter. — *1,3-Dimethyl-2,6-dioxy-4-amino-5-cyanacetaminopyrimidin*,  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_5\text{O}_5$ , aus voriger Verb. mit Cyanessigsäure (120—130°) aus h. W. Nadeln, die ammoniakal. Ag-Lsg. schwärzen. Durch Kochen mit 8%ig.  $\text{NaOH}$  u. Ansäuern mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entsteht *Theophyllinessigsäure*,  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_4$ , ll. in W. u. A. — *Monoacetylverb. des 2,4,5-Triamino-6-oxypyrimidins*,  $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_5\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , aus h. W. Nadeln. Gibt ein krystallisiertes Na-Salz u. Salze mit Mineralsäuren. — *8-Methylguanin*,  $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_5\text{O}$ , aus Na-Salz des vorigen (220—240°), l. in

Säuren u. Alkalien unter Salzb., ll. in h. W., hieraus Prismen, unl. in A. u. Ä. Salzsäures Salz,  $C_6H_7N_5O \cdot HCl \cdot H_2O$ , Prismen; Sulfat Tafeln, Nitrat Blättchen. — *8-Äthylguanin*,  $C_7H_9N_5O$ , aus h. W. Nadeln; Chlorhydrat,  $C_7H_9N_5O \cdot HCl \cdot H_2O$ , Prismen. — *2,4-Diamino-6-oxo-5-succinaminopyrimidin*,  $C_8H_{11}N_5O_4$ , aus 2,4,5-Triamino-6-oxypyrimidin (1 Tl.) mit 4 Tln. Bernsteinsäure (160–170°); aus NaOH mit  $CH_3COOH$  gefällt gelbliche Nadelchen. Na<sub>2</sub>-Salz auf 250–260° erhitzt, aus wss. Lsg. mit  $CH_3COOH$  gefällt gibt *Guanin-8-propionsäure*,  $C_8H_9N_5O_3$ , Nadeln, mit ammoniakal. Ag-Lsg. gallertiger Nd., beständig gegen Wärme u. Licht. Wl. in W., ll. in Mineralsäuren,  $NH_4OH$  u. Alkalien. *Chlorhydrat des Äthylesters*,  $C_{10}H_{13}N_5O_3 \cdot HCl + H_2O$ , Nadeln, ll. in W. u. A., süß schmeckend. — *2-Methyl-4-amino-6-oxypyrimidin*,  $C_8H_7N_5O \cdot 2H_2O$ , aus Acetamidinchlorhydrat in A. mit Cyanessigester +  $C_2H_5ONa$ ; aus NaOH mit  $CH_3COOH$  weißer Nd., l. in h. W. (hieraus Prismen) u. h. A., mit verd. Alkalien u. Säuren Salze bildend, F. ca. 290° unter Bräunen; Chlorhydrat wl., durchsichtige Stäbchen. *Isonitrosoverb.*,  $C_8H_6N_5O_3$ , dunkelgrüne Krystalle aus h. W., mit Alkalien Salze bildend: Na-Salz blaßviolette Nadeln, K-Salz violett. Durch Red. mit  $(NH_4)_2S$  entsteht *2-Methyl-4,5-diamino-6-oxypyrimidin*,  $C_8H_9N_5O$ , ll. in h. W., wl. in h. A., hieraus Prismen, aus W. goldglänzende Blättchen, enthalten bis 140° 1 Mol. W., reduziert k. ammoniakal. Ag-Lsg., ll. in Säuren unter Salzb. Sulfat ll., Chlorhydrat rhomb. Tafeln. — *2-Methylhypoxanthin*, (*2-Methyl-6-oxypurin*),  $C_8H_8N_4O$ , aus vorigem mit  $HCOOH$ , aus W. Nadeln; Chlorhydrat Prismen, Sulfat Säulen; mit Alkalien krystallisierende Salze, Na-Salz weiße seidenglänzende Nadeln oder harte monokline Krystalle. — *1,2,7-Trimethylhypoxanthin*, (*1,2,7-Trimethyl-6-oxypurin*)-*Jodnatrium*,  $C_8H_{10}N_4O \cdot NaJ + 3H_2O$ , aus vorigem in  $C_2H_5ONa + CH_3J$ , Säulchen, ll. in W., l. in A., beim Liegen an Luft durch Abscheiden von J gelblich werdend. Durch  $Ag_2O$  u.  $CO_2$  hieraus *1,2,7-Trimethylhypoxanthin*,  $C_8H_{10}N_4O$ , aus Chlf. Nadeln, ll. in A., all. in W., gibt mit NaCl eine Doppelverb. — *4-Amino-5-benzalamino-2,6-dioxy-pyrimidin*,  $C_{11}H_{10}N_4O_2$ , aus Sulfat des 4,5-Diamino-2,6-dioxy-pyrimidins Nadelchen, die in wss. Suspension mit Na-Amalgam *4-Amino-5-benzylamino-2,6-dioxy-pyrimidin*,  $C_{11}H_{12}O_2N_4$ , bilden, wl. in h. W., hieraus Blättchen, swl. in A., F. 265°, Fehlingsche Lsg. u. ammoniakal. Ag-Lsg. werden reduziert. Schwefelsaures Salz ( $C_{11}H_{12}N_4O_2$ ),  $H_2SO_4 + H_2O$  Prismen oder Blättchen. — *Formylverb. des 5-Benzylamino-4-amino-2,6-dioxy-pyrimidins*,  $C_{13}H_{12}N_4O_3$ , Krystallpulver, wl. in h. W., l. in Alkalien unter Salzb. Erhitzen auf 280° führt zu *7-Benzylxanthin*,  $C_{12}H_{10}O_2N_4$ , wl. in W., l. in A.; F. 295° (Zers.) aus alkal. Lsg. mit  $CH_3COOH$  Prismen. Gibt mit ammoniakal. Ag Lsg. krystallin. lichtempfindlichen Nd. — *1-Methyl-7-benzylxanthin*,  $C_{13}H_{12}O_2N_4$ , aus alkal. Lsg. mit  $CH_3COOH$  F. 250°. — *1,3-Dimethyl-7-benzylxanthin*, (*7-Benzyl-theophyllin*),  $C_{14}H_{14}N_4O_2$ , aus h. W. F. 158°. — *3-Methyl-5-benzylamino-4-amino-2,6-dioxy-pyrimidin*,  $C_{13}H_{14}N_4O_2$ , B. durch Red. der Benzylidenverb. des 3-Methyl-4,5-diamino-2,6-dioxy-pyrimidins, wl. in k. W. u. A., aus h. W. Blättchen, F. 226°. — *Monoformylverb.*,  $C_{13}H_{14}O_2N_4$ , F. 252° unter Übergang in *3-Methyl-7-benzylxanthin*,  $C_{13}H_{12}N_4O_2$ , aus Eg. F. 273°, wl. in W. u. A., l. in k. konz.  $H_2SO_4$  u. hieraus durch W. unverändert fällbar, ll. in Alkalien. (LIEBIGS Ann. 432. 266–96. 1923. Berlin.)

HABERLAND.

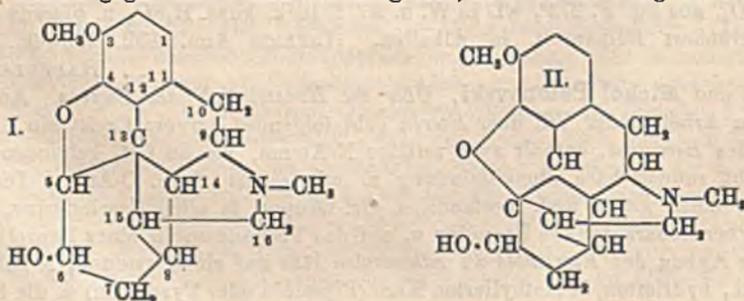
Max und Michel Polonovski, *Über die Konstitution des Eserins*. Aus den bisherigen Arbeiten der Vf. über *Eserin* geht folgendes hervor: Es ist ein Methylurethan des *Eserolins*, enthält zwei tertiäre N-Atome, die an  $CH_3$  gebunden sind, eine leicht reduzierbare Doppelbindung u. mindestens ein a. C-Atom. Die Anwesenheit einer gegen Red. beständigen OH-Gruppe in allen Eserinderivv. weist auf den Phenolcharakter des Eserolins u. auf das Vorhandensein eines Benzolkernes hin. Der Abbau des *Eserethols* zu *Etheserolen* läßt auf einen zweiten, N-haltigen, heterocycl., hydrierten, N-methylierten Kern (Piperidin oder Pyrrolidin) u. die Eigen-

schaften des Eserolins wie das Etheserolens auf einen N-Methylpyrrolkern schließen. Was die Eigenschaften des Etheserolens betrifft, so geht aus der Anwesenheit einer doppelten Bindung im Pyrrolkern u. der leichten B. eines Jodmethylats der Charakter eines Hydrindols hervor, wobei die beiden H-Atome auf der Seite des Benzolkernes liegen. Der dritte, bas. u. hydrierte Kern wäre dann an der Doppelbindung des Pyrrolkernes zu denken oder als Brücke zwischen dem 1. u. 2. Kern. Vff.

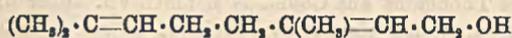


ziehen daher für das aus Eserin leicht erhältliche *Eserolin* die Formeln I., II. oder III. in Erwägung u. dementsprechend für das durch Abbau daraus hervorgehende *Etheserolin* IV., V. oder VI. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1896 bis 1898. 1923.) Bock.

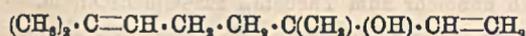
**John Masson Gulland und Robert Robinson, Die Morphingruppe. Teil I. Eine Diskussion des Konstitutionsproblems.** Vff. schlagen für *Codeinon* eine neue Formel (I.) vor, die sich von der von FREUND aufgestellten (II.) durch die Lage der C-Brückenbindung unterscheidet. Mit Hilfe dieser neuen pinenartigen Formel lassen sich sämtliche Rkk. der Morphingruppe zwanglos erklären, z. B. die Abspaltung der Seitenkette unter Übergang in arom. Phenanthrenderivv., die bei allen denjenigen Morphinalkaloiden stattfindet, in denen noch die C-C-Bindung 13-15 enthalten ist, ferner der Übergang der Codeinreihe in die  $\Psi$ -Codeinreihe, die dadurch vergleichbar wird der wechselseitigen Umlagerung von Geraniol (III.) in Linalool (IV.), ausgedrückt durch die Teilformel V. u. VI. Auch die Isomeriefälle der Methylmorphimethine finden eine einfache Erklärung. So werden  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Methylmorphimethin durch VII. u. VIII. dargestellt, für  $\gamma$ - u.  $\delta$ -Methylmorphimethin gelten die gleichen Formeln, die sich nur aus stereochem. Gründen unterscheiden, während die  $\epsilon$ - u.  $\zeta$ -Isomeren durch IX. dargestellt werden. Daß die beiden letzten gegen alkoh. Kali beständig sind, steht im Einklang mit zahlreichen



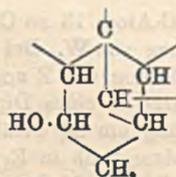
III.



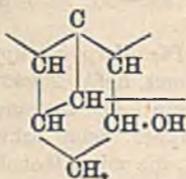
IV.



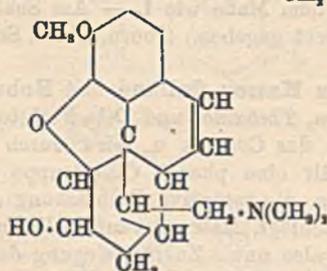
V.



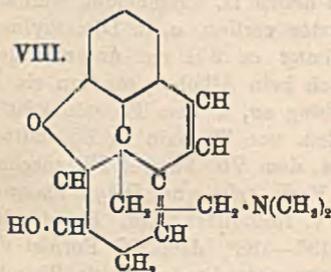
VI.



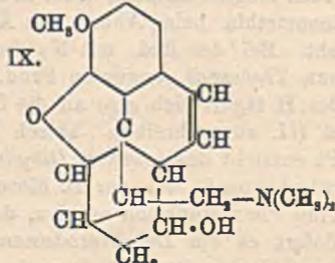
VII.



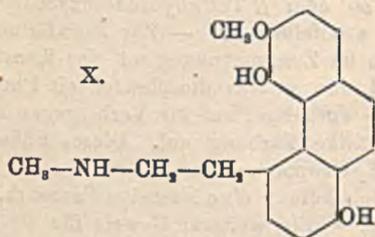
VIII.



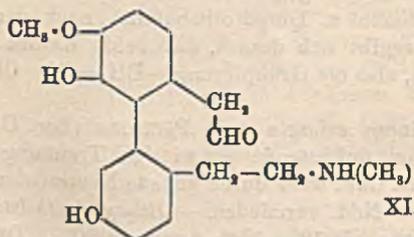
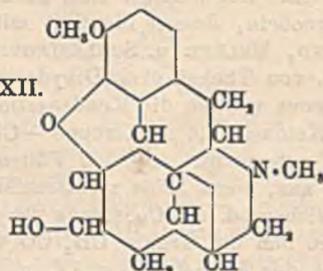
IX.



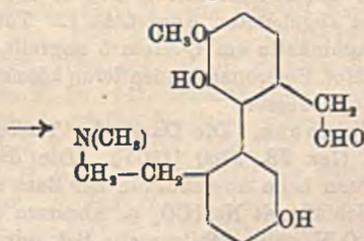
X.



XII.



XI.



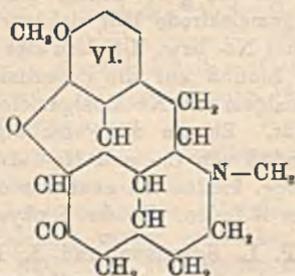
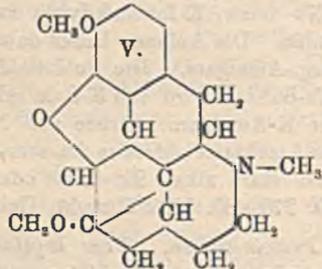
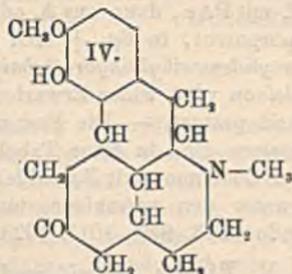
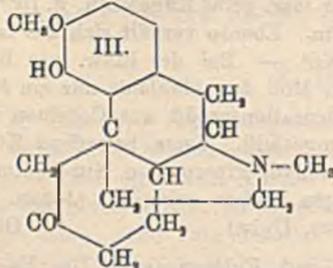
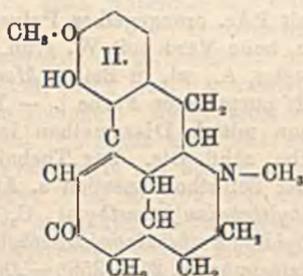
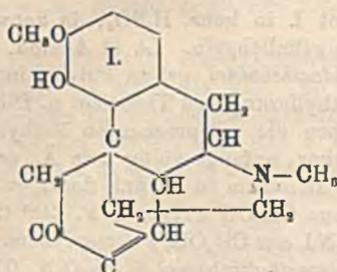
Erfahrungen der Terpenchemie. Die einzige Schwierigkeit besteht in der Ableitung der *Thebeninformel* (X). Diese Base bildet sich sowohl aus Codeinon als auch aus  $\Psi$ -Codeinon, u. zwar merkwürdigerweise leichter aus dem ersten, indem sich die CO-Gruppe in 6 befindet. Vf. nehmen an, daß bei der B. des Thebenins aus  $\Psi$ -Codeinon nach Sprengung des Oxydringes, der Ablösung des N vom C-Atom 9 sowie Lsg. der C-C-Bindung 15-6, die so entstandene Gruppe,  $\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_3$ ,

vom C-Atom 13 an C-Atom 5, also in p-Stellung wandert, unter gleichzeitiger Abspaltung von W. Bei der B. des Thebenins aus Codeinon nehmen Vff. außer dieser Wanderung von B noch eine Aufspaltung sämtlicher Brückenringe an unter intermediärer B. eines Diphenyllderiv. gemäß XI., in der der untere Benzolring eine Drehung um  $80^\circ$  erfährt u. sich nunmehr zum Thebenin zusammenschließt. — Die außerdem noch in Erwägung gezogene Codeinformel XII. genügt den Ansprüchen nicht in dem Maße wie I. — Am Schluß der Arbeit ist eine umfangreiche Literaturübersicht gegeben. (Journ. Chem. Soc. London 123. 980—98. 1923. St. Andrews, Univ.)

OHLE.

**John Masson Gulland und Robert Robinson, Die Morphingruppe. Teil II. Thebainon, Thebainol und Dihydrothebainon.** (I. vgl. vorst. Ref.) *Thebainon* ist ein Isomeres des Codeins u. wird durch Red. von Thebain oder Codeinon erhalten. Es enthält eine phenol. OH-Gruppe u. eine CO-Gruppe. Seine schwache Gelbfärbung u. die intensive Gelbfärbung seiner wss. Lsg., die mit Alkohol in Orange-gelb umschlägt, lassen darauf schließen, daß ein  $\alpha$ - $\beta$ -ungesätt. Keton vorliegt. Es kommen also unter Zugrundelegung der in vorst. Arbeit abgeleiteten Codeinformel die beiden Möglichkeiten I. u. II. in Frage, von denen II. ausscheidet, weil Methylthebainonmethin beim Abbau die Äthylaminkette verliert u. in Dimethylmorphol übergeht. Bei der Red. mit Na-Amalgam nimmt es 2 H auf unter B. des von PSCHORR *Thebainol* genannten Prod., das jedoch kein Alkohol, sondern ein Keton ist. Der H lagert sich also an die Doppelbindung an, u. dem Thebainol ist daher Formel III. zuzuschreiben. Durch katalyt. Red. von Thebain in Eg. mittels Pd oder Pt entsteht das isomere *Dihydrothebainon*, dem Vff. Formel IV. zuschreiben. Als Zwischenprod. bei der B. dieser letzten Verb. tritt nun *Dihydrothebain* auf, das keine Phenolfunktion zeigt u. daher nach V. formuliert wird. Bei der Hydrolyse liefert es ein *Dihydrocodeinon* vom F. 197—198°, dem Vff. Formel VI. zuschreiben. Bei weiterer Red. nach CLEMMENSEN entsteht daraus ein Tetrahydrodesoxycodoin, dessen Identität mit dem  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Tetrahydrodesoxycodoin von FREUND, MELBER u. SCHLESINGER noch zweifelhaft ist. — Zur Aufklärung der Konst. von Thebainol u. Dihydrothebainon im Zusammenhang mit der Konst. des Codeinons wurden die Kondensationsprodd. von *p*-Nitrodiazobenzol mit Phenolen oder Ketonen, die die Gruppe  $-\text{CH}_2\cdot\text{CO}-$  enthalten, auf ihr Verh. gegen alkoh. KOH untersucht. In allen Fällen tritt starke Färbung auf. Dieses Phänomen bleibt aus, wenn keine reaktionsfähige  $\text{CH}_2$ -Gruppe vorhanden ist. Da das Kondensationsprod. des Codeinons bei dieser Behandlung eine intensive Farbenrk. gibt, muß in ihm die Gruppe  $\text{CH}_2\cdot\text{CO}$  vorliegen. — Ein weiterer Beweis für die Richtigkeit der Formel III. u. IV. u. insbesondere gegen die aus der KNORR'schen Formel abgeleiteten Ausdrücke für Thebainol u. Dihydrothebainon, nach der die Äthylaminkette am C-Atom 5 angreift, ergibt sich daraus, daß beide Ketone sich mit 2 Mol. Piperonal kondensieren können, also die Gruppierung  $-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_2-$  enthalten müssen.

**Versuche.** Die Darst. des Thebainons erfolgte nach PSCHORR (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3160 [1905]). Die dabei auftretende schwierige Trennung der Schichten beim Ausschütteln der Base mit Chlf. wird durch genaue Neutralisierung, zum Schluß mit  $\text{NaHCO}_3$  u. Absetzen der Ndd. vermieden. — *Benzylidenthebainon*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{O}_5\text{N}$ , gelbes Pulver aus Bzl. mit PAe., F. 120—123°. Ausbeute 90%. Durchweg ll. in organ. Lösungsmm. Die Lsgg. in konz. HCl u.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sind tiefrot, beim Verdünnen mit W. gelb. — Pikrat, aus A. Büschel kurzer Nadeln, F. 194° (Zers.). *Jodmethylat*, aus Äthylacetat gelbe Säulen, F. ca. 195°. — *Piperonylidenthebainon*,  $\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{O}_5\text{N}$ , aus Bzl. mit PAe. glänzend gelbes Pulver, F. 128—130°. Ll. in organ. Lösungsmm. Lsgg. in konz. HCl oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$  intensiv purpurrot. Bei der Red. mit Pd in verd. Eg. entsteht ein öliges Prod., wahrscheinlich *Homopiperonyl-*



*thebainon*, farblos l. in Säuren, orangegelb in NaOH. Bei weiterer Red. mit Na-Amalgam verschwindet auch diese Farbenrk. unter wahrscheinlicher B. von *Homopiperonylthebainol*. Bei der Kondensation mit Piperonal liefert dieses Prod. eine gelbe Verb., wahrscheinlich *Piperonylidenhomopiperonylthebainol*. — *Dianhydro-6-aminopiperonalthebainondihydrobromid*,  $C_{26}H_{24}O_4N_2 \cdot 2HBr \cdot 3H_2O$ , aus verd. wss. HBr orangegelbe Platten, F. 258–260°, l. in  $H_2SO_4$  mit smaragdgrüner Fluorescenz. Die freie Base krystallisiert nicht. — *Thebainol*,  $C_{18}H_{22}O_3N$ , aus  $CH_3OH$  Krystalle, F. 50–54°, aus trockenem Ä. Prismen, F. 135–136°,  $[\alpha]_D^{25} = +67,05^\circ$  (A. c = 8,71) + 33,07° (5% ig. Essigsäure; c = 2,368). Das aus  $CH_3OH$  umkrystallisierte hochschmelzende Prod. zeigt wiederum den F. 50–54°, erstarrt aber wieder u. schm. bei 135°. Ll. in verd. NaOH. Gibt ein krystallin. Na-Salz. — *Semicarbazon*,  $C_{19}H_{23}O_2N_4$ , aus A. + Essigester Nadelbüschel, F. 215–216°. Bei 100° im Vakuum getrocknet F. 217–218°. — *Jodmethylat*,  $C_{19}H_{23}O_2NJ$ , aus  $CH_3OH$  mit Essigester, dann aus  $CH_3OH$ , schließlich aus A. Säulen, F. 243° (Zers.).  $[\alpha]_D^{25} = +46,50^\circ$  (W.; c = 2,061). — *Dihydrothebainonsemicarbazon*,  $C_{19}H_{23}O_4N_4 \cdot 2H_2O$ , aus verd. A. Prismen, F. 224–225°. — Das zur Verfügung stehende Thebain enthält *Kryptopin*, das mit Hilfe der  $H_2SO_4$  nicht nachgewiesen werden kann, jedoch aus den bei der Darst. des Dihydrothebainons anfallenden Mutterlaugen auskrystallisierte; aus A. Tafeln vom F. 219°. — Bei der katalyt. Red. des Thebains wurde in einem Falle infolge mangelhafter Wirksamkeit des Katalysators *Dihydrothebain* erhalten, aus  $CH_3OH$ , Prismen, F. 165°. — *Dipiperonylidenthebainol*,  $C_{44}H_{51}O_7N \cdot 2H_2O$ , aus

Chlf. mit PAc. orangegelbes Pulver, purpurrot l. in konz.  $H_2SO_4$ , in konz. HCl tiefblau, beim Verd. mit W. grün, schließlich grünlichgelb. Ll. in Aceton, Chlf., Äthylacetat, A., wl. in Bzl. — *Monopiperonylidenthebainol*, gelbes Pulver, in konz. HCl mit purpurroter Farbe l. — Bei der Methylierung von Thebainol u. Dihydrothebainon mittels Diazomethan in A. entstehen die entsprechenden Methyläther, mattgelbe, zähfl. Öle. Der Thebainolmethyläther, anfangs völlig l. in Ä., erleidet scheinbar Selbstkondensation u. Autoxydation zu einem in Ä. unl. flockigen Prod. — *Methylthebainoljodmethylat*,  $C_{20}H_{33}O_5NJ$ , aus  $CH_3OH$  Prismen, F.  $245^\circ$  (Zers.). — *Methyldihydrothebainonjodmethylat*,  $C_{20}H_{33}O_5NJ$ , aus  $CH_3OH$ , Prismen. Zers. unter Schwarzfärbung bei  $257-258^\circ$ . — *Dipiperonylidemethylthebainol*,  $C_{22}H_{35}O_7N$ ,  $0,5H_2O$  aus Chlf. mit PAc., dann aus A. oder Essigester mkr. gelbe Kügelchen, F.  $156^\circ$ , l. in  $H_2SO_4$  purpurrot, in Eg. + HCl intensiv grün. Ebenso verhält sich das isomere *Dipiperonylidemethyldihydrothebainon* von  $166^\circ$ . — Bei der Einw. von HJ auf *Bromcodeinon* wird wider Erwarten von einem Mol. des Alkaloids nur ein Atom J in Freiheit gesetzt. — Die Farben der Kondensationsprodd. aus Codeinon u. Diazoniumsalzen sind in einer Tabelle zusammengestellt. Verss. betreffend Kondensation des Codeinons mit Benzaldehyd, Anisaldehyd, Piperonal u. Nitrosodimethylanilins unter den verschiedensten Bedingungen blieben erfolglos. (Journ. Chem. Soc. London 123. 998—1011. 1923. St. Andrews, Univ.) OHLE.

W. E. Ringer, *Eiweiß und Natrium- und Kaliumionen*. Die Na- bzw. K-Amalgamelektrode läßt sich zur Best. der Na- bzw. K-Ionenaktivität in reinen Lsgg. von Na- bzw. K-Salzen sehr gut verwenden. Die Anionen haben dabei einen kleinen Einfluß auf die Potentialdifferenz Lsg.-Amalgam. Die Potentialdifferenz Lsg.-Amalgam der Na-Amalgamelektrode in Na-Salzlsg. wird von K-Salz sehr stark beeinflusst. Ebenso die Potentialdifferenz der K-Amalgamelektrode von Na-Salz. Der Einfluß von Ca- und Mg-Salzen auf diese Amalgamelektroden ist sehr gering. Eiweißlsgg. binden bei neutraler und sogar bei stark alkal. Rk. nicht oder kaum Na- oder K-Ionen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 130. 270—80. 1923. Utrecht, Univ.) GÜ.

S. P. L. Sørensen und S. Palitzsch, *Proteinstudien. Über kristallinische Eieralbuminsalze, welche mittels anderer Salze als Ammoniumsulfat ausgeschieden sind*. Eieralbumin kristallisiert nicht nur aus Lsgg. von  $(NH_4)_2SO_4$ , sondern auch aus einem passenden Gemisch von  $NH_4H_2PO_4$  und  $(NH_4)HPO_4$  oder  $NH_4H_2AsO_4$  und  $(NH_4)HAsO_4$  oder prim. u. sek.  $NH_4$ -Citrat in mkr. Nadelchen oder langen prismat. Krystallen. Um zu entscheiden, ob in den verschiedenen Fällen verschiedene Salze — Sulfate, Phosphate, Arseniate u. Citrate — des Eieralbumins vorliegen, oder ob es sich in allen 4 Fällen nur um die Krystallisation des wasserhaltigen Eieralbumins handelt, bestimmten Vf. den Faktor  $r$  des kristallin. Phosphates, d. h. den Faktor, mit dem das Gewicht des Protein-N zu multiplizieren ist, um das Gewicht des wasserhaltigen Proteins zu geben. Beim Eieralbuminsulfat betrug diese Konstante 7,86. Der Faktor  $r$  wurde in 2 Versuchsreihen verschieden gefunden, in welchen die Auskrystallisierung von Eieralbuminphosphat bei verschiedenen  $[H^+]$  u. bei verschiedenen  $NH_4$ -Phosphatkonz. stattgefunden hatte. Bei der einen Versuchsreihe, in welcher das  $p_H$  der Mutterlauge = 4,81 (entsprechend dem isoelekt. Punkt des Eieralbumins), die  $NH_4$ -Konz. = 3,2994 g-% betrug, war  $r = 7,89$ , also noch nahezu gleich wie beim Eieralbuminsulfat. In der 2. Reihe mit  $p_H = 5,48$  u.  $NH_4$ -Konz. = 4,4572 g-% war  $r = 8,12$ , was also dafür sprechen würde, daß eine andere Verb. als beim Eieralbuminsulfat vorliegt. Darst. von kristallisiertem Eieralbumin erfolgt vorteilhafter mit  $(NH_4)_2SO_4$  als mit Gemisch von  $NH_4H_2PO_4 + (NH_4)HPO_4$ , weil die Löslichkeit letzterer Salze kleiner ist als die des  $(NH_4)_2SO_4$  u. weil Änderungen in der Salzkonz. Änderungen in der  $[H^+]$  ergeben, wenn nicht gleichzeitig das Verhältnis zwischen prim. u. sek. Salz ver-

schoben wird. (Ztschr. f. physiol. Ch. 130. 72—83. 1923. Kopenhagen, Carlsberg-Labor.) GUGGENHEIM.

**N. Troensegaard**, *Über Oxypyrrrole in Proteinstoffen*. (Vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 127. 137; C. 1923. III. 237). Es wurde versucht, durch Red. der methylierten Acetylproteine zu beständigen Methoxyppyrrolen zu gelangen. Methyliertes *Acetylgliadin* mit der Methoxylzahl 20,5 u. der Acetylzahl 13,5 ergab nach Red. mit Na u. Amylalkohol im Original tabellar. verzeichnete Fraktionen, aus denen ersichtlich ist, daß vor der Hydrierung der Methoxygehalt etwa 3mal so groß war als nach derselben. Es werden also bei der Hydrierung Methoxylgruppen abgespalten. Pyyrrrolharze bilden sich nicht. Bei methylierter *Acetylgelatine* werden mehr flüchtige Amine gebildet, u. die Verteilung des N in den einzelnen Fraktionen ist anders. (Ztschr. f. physiol. Ch. 130. 84—86. 1923. Kopenhagen.) GUGGENHEIM.

## E. Biochemie.

**N. A. Beloff** †, *Gelatinecapillaren. Ein Beitrag zur Modelluntersuchungsmethode biologischer Erscheinungen*. In einen Glastrichter mit verlängertem Abflußrohr, dessen Ende mit einem Korken verschlossen ist, durch den eine dicke, bis in den Trichter hineinragende Nadel gezogen ist, wird h. fl. Gelatineslg. gewünschter Konz. gegossen, nach dem Erkalten Pfropfen mit Nadel entfernt. Für physikal.-chem. Unters. wird man dickere, für physiol. dünnere Nadeln nehmen. Infolge Dauerdurchströmung mit der betreffenden Elektrolytslg. wird das Sol der Gelatine, das sich bildet, stets gleich entfernt. Wegen der Glashülle kann die Quellung nur nach dem Lumen zu gehen. Die Zahl der in der Zeiteinheit ausfließenden Tropfen gibt Aufschluß über den Quellungszustand. (Biochem. Ztschr. 140. 543 bis 547. 1923. Petersburg, Inst. z. Erforschg. d. Gehirns.) WOLFF.

**Maximilian Mandelstamm**, *Einige Untersuchungen an Gelatinecapillaren. Vorläufige Mitteilung*. Das Lumen dieser Capillaren verringert sich unter der Einw. aller Lsgg., die ein Quellen der Gelatine hervorrufen, am stärksten bezw. am schnellsten durch Laugen- u. Säurelsgg.; Salzlsgg. wirken schwächer (langsam), wobei die Konz. mitspricht; 14—16%ig. NaCl-Lsgg. verursachen mindere Quellung als 3%ig.; gesätt. NaCl-Lsg. löst ohne vorherige Lumenverringerng auf. Weiter werden die Wechselwrkkg. von W., Salz-, Säure- u. Laugenlsgg. verschiedener Konz. beschrieben. Der Druck wurde einigermaßen konstant gehalten. In manchen Fällen scheint auch der osmot. Druck eine Rolle zu spielen. (Biochem. Ztschr. 140. 548—54. 1923. Petersburg.) WOLFF.

### E<sub>1</sub> Pflanzenchemie.

**R. Wasiloky**, *Zum Problem der biologischen Bedeutung der in den Organismen in geringen Mengen anzutreffenden Elemente*. Es wird der ungefähre Stand der Kenntnisse auf diesem Gebiete unter etwas ausführlicherer Behandlung der Verhältnisse bzgl. Al u. Zn geschildert, auf die große Schwierigkeit derartiger Unters. hingewiesen u. hieraus der mangelhafte Stand erklärt. (Pharm. Monatsh. 4. 160—63. 1923. Wien.) SPIEGEL.

**A. Guilliermond** und **G. Mangenot**, *Cytologische Beobachtungen über die Art der Bildung von ätherischen Ölen*. Nur die Indophenolfärbung gestattet die Verfolgung äth. Öle in Pflanzengewebe. Die von Hand oder mit Gefriermikrotom gefertigten Schnitte werden einige Min. in die Farblsg. gelegt, dann in W., Apathyschem Sirup oder Gelatineglycerin beobachtet. Zu beachten ist, daß Fette sich gleichfalls färben. Die Untersuchungsergebnisse lassen darauf schließen, daß keine Beziehung der äth. Öle zu den Tannoiden besteht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 600—3. 1923.) SPIEGEL.

**S. L. Jodidi und K. S. Markley**, *Das Vorkommen von Polypeptiden und freien Aminosäuren im ungekeimten Weizenkorn*. In den Weizensorten Kanred, Fultz, Marquis u. Kubenka betrug der Prozentgehalt an Peptid-N: 3,89 bzw. 4,67, 4,98 u. 5,13% vom Gesamt-N, an Aminosäuren-N: 1,4 bzw. 1,8, 1,8 u. 2,3% u. an Säureamid-N: 1,46 bzw. 1,91, 1,72 u. 1,88%. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 2137 bis 2144. 1923. Washington [D. C.] SONN.)

**Gadamer**, *Über den Wert phylogenetischer Erwägungen bei der Konstitutionsforschung von Alkaloiden*. Auf Grund der Tatsache, daß die einzelnen Pflanzenfamilien, soweit überhaupt alkaloidhaltig, ihre spezif. Alkaloide enthalten, lassen sich vielfach Vermutungen über nahestehende Konst. scheinbar sehr verschiedener Alkaloide aufstellen. Vf. zeigt am Beispiele seiner Forschungen in der Papaver-, Corydalis- u. Chelidoniumgruppe die Fruchtbarkeit derartiger Erwägungen. (Pharm. Monatsh. 4. 157—60. 1923. Marburg.) SPIEGEL.

**H. v. Euler, K. Josephson und K. Myrbäck**, *Über den Molekularzustand und die Stabilität der Saccharase*. Da analyt. Unterss. u. die Messungen der Inaktivierung von Saccharaselgg. durch Schwermetallsalze u. Halogene zu übereinstimmenden Äquivalenzahlen geführt hatten, die bedeutend niedriger waren als die früher (vgl. EULER und ERICSON, Kolloid-Ztschr. 31. 3; C. 1923. I. 548) durch Diffusionsverss. ermittelten, wurden letztere mit konz. Lsgg. reiner Saccharasepräparate von  $If = 200-220$  wiederholt. Auch in diesen Verss. ließ sich keine Saccharase nachweisen, für welche ein kleineres Mol.-Gew. als 20000 anzunehmen ist. Der *Saccharasekomplex* scheint nach dem Ergebnis der Diffusionsverss. in bezug auf Dispersität in ziemlich einheitlicher Form vorzuliegen. — Bei der Prüfung des Einflusses von A. auf die Inversionsgeschwindigkeit eines reinen Saccharase-Präparates ergab sich vollständige Übereinstimmung mit den Verss. von HUDSON und PAINE (Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 1350; C. 1910. II. 1676). Dagegen erwies sich das Maximum der Zerstörung bei 50% A. nicht so stark ausgeprägt, wie diese Vff. angeben. Die Inaktivierung ist vielmehr zwischen 50 u. 80% beinahe gleich groß. Sie ist bei 0° nicht merklich geringer als bei Zimmertemp. — Aus den in wss. Lsg. bei 59° ausgeführten Inaktivierungsverss. (Berechnung der Inaktivierungskonstante  $k_c$  nach der Formel  $k_c = 1/t \log k_a/k_i$ ) ergab sich eine Abweichung von der monomolekularen  $Rk.$ , die sich gut durch die Annahme erklären ließ, daß 2 Saccharasen von verschiedener Stabilität vorliegen. Inaktiviert man die empfindlichere Komponente durch Erhitzen auf 59°, so findet bei Zimmertemp. keine Umlagerung der intakt gebliebenen Saccharase in die labilere Form statt. Es existiert also zwischen den beiden Saccharase-Präparaten mit verschiedener Inaktivitätskonstante kein verschiebbares Gleichgewicht. Bestimmt man jedoch die Affinität der verschiedenen Saccharase-Präparate zum Substrat, so zeigt sich diejenige der stabileren Form nicht merklich verschieden. Diese Verhältnisse erklären sich durch die Annahme, daß die Stabilität durch eine andere (proteinartige?) Gruppe des Enzyms hedingt wird als die Affinität. Beim trockenen Erhitzen eines Saccharasetrockenpräparates ( $If = 38$ ) auf 110° bei 2,5 mm Druck wurde 32% der Saccharase inaktiviert. 1std. Erhitzen auf 79° in Toluol setzte die Aktivität von  $If = 38$  auf 34 herab. Nach 1std. Erhitzen auf 100° betrug  $If$  26, auf 111° 13. Die Inaktivierung der wasserfreien Präparate steigt mit der Temp. viel weniger an als die der gelösten. Als angenäherter Wert für 0 berechnet sich 20000, während in wss. Lsgg. nach LAUBIN Q 110000 beträgt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 130. 87 bis 107. 1923. Stockholm, Univ.) GUGGENHEIM.

**Gilbert J. Fowler und B. Gopalakrishnamurti**, *Beiträge zum Studium des Problems der indischen Feige*. Die Unterss. wurden hauptsächlich an der bei Bangalore wachsenden Cactusfeige, an Aussehen der *Opuntia dillinii* entsprechend, angestellt u. betrafen die Möglichkeit der Verwertung a) zur Gewinnung von A.,

b) als Düngemittel. Die Zus. der Pflanze wechselt sehr, kultivierte, stachellose Varietäten scheinen reicher an in W. l. Stoffen u. an N als die wilden, stacheligen. Der Hauptbestandteil ist ein Schleim, der wesentlich aus *Galaktan* zu bestehen scheint; in den Spaltprodd. wurden auch *Glucose* u. *Arabinose* nachgewiesen. Der Gesamtgehalt der frischen Frucht an reduzierenden Zuckern nach Hydrolyse wurde zu 3,5–10,5%, der an Pentosen zu 0,9% gefunden. Weder die nach Neutralisierung der Spaltprodd. erhaltene Lsg. noch die Frucht nach Sterilisation ließ sich durch Reinkultur von Hefe nennenswert vergären. Stücke der Frucht vergären spontan, lebhafter nach Zusatz von Schlamm aus Faulbecken, unter B. von  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  u. Buttersäure, sowohl unter aeroben wie unter anaeroben Bedingungen. Verss., durch Vergärung nach Sterilisation mit dem *Acetobacillus Aceton* zu gewinnen, blieben erfolglos. Als *Grüdünger* ist die Feige eine wertvolle Energiequelle für stickstoffbindende Organismen, falls genug  $\text{CaCO}_3$  zur Neutralisierung der gebildeten Säure zugegen ist. (Journ. of the Indian Inst. of Science 6. 173 bis 184. Bangalore.) SPIEGEL.

### E, Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

**Prianischnikow**, *Über die Assimilation des Ammoniaks durch die höheren Pflanzen*. Wenn man den schädlichen Einfluß der aus Salzen von  $\text{NH}_4$  mit starken Säuren freiwerdenden Säuren vermeidet (Ggw. von  $\text{CaCO}_3$ , Verwendung von  $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$ , Wechsel der Nährlsg.), zeigen sich die  $\text{NH}_4$ -Salze den Nitraten überlegen. Sowohl die etiolierte wie die grüne Pflanze nimmt  $\text{NH}_3$  energ. auf, solange die Rk. des Milieus nicht hindernd eingreift, u. führt es schneller als Nitrate, die erst reduziert werden müssen, in organ. N-Verbb. über. Der Parallelismus zwischen Nitrifikationsenergie des Bodens u. Entw. der Pflanzen beruht nach Vf. nur darauf, daß diejenigen Einflüsse, welche jene schädigen, z. B. saure Rk. oder ungenügende Lüftung, auch diese behindern. (C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 603–6. 1923.) SPIEGEL.

**Antonin Němec und Václav Kaš**, *Studien über die physiologische Bedeutung des Titans im Pflanzenorganismus*. Unter dem Einfluß von Ti-Düngung wurden bei Senf, Erbsen u. Luzerne bedeutende Mehrerträge erzielt. In den gedüngten Pflanzen war die Menge des resorbierten Ti erhöht. Der höchste Pflanzenenertrag fällt in allen Verss. mit der höchsten Ti-Resorption der Pflanze zusammen. Gleichsinnig steigt der P-Gehalt, während der Kalk- u. Kieselsäuregehalt andauernd sinkt. Der Gehalt an Sesquioxiden steigt u. sinkt mit dem Ernteertrage der Pflanzenmasse. Während aber durch erhöhte Ti-Resorption der Anteil des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  steigt, sinkt gleichzeitig der des  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , gleich als ob Fe durch das vermehrt resorbierte Ti ersetzt würde. Die Intensität der Ti-Resorption hängt mit der Größe der gesamten Assimilationsfläche zusammen. (Biochem. Ztschr. 140. 583–90. 1923. Prag, Staatl. Vers.-Anst. f. Pflanzenprodd.) WOLFF.

**August Rippel**, *Über die durch Mangan verursachte Eisenchlorose bei grünen Pflanzen*. L. Mangansalze vermögen bei Hafer in W.-Kultur Chlorose hervorzurufen, die durch verstärkte Fe-Zufuhr wieder geheilt werden kann. Der %ige Fe-Gehalt der chlorot. u. sattgrünen Pflanzen ist völlig gleich, so daß also in erster Linie nicht die Fe-Aufnahme, sondern die Fe-Wrkg. durch Mn verhindert wird. (Biochem. Ztschr. 140. 315–23. 1923. Göttingen, Univ.) WOLFF.

**V. Lubimenko und O. Szeğloft**, *Über die Anpassung der Pflanzen an die Dauer der Tageshelligkeit*. Vf. zeigen, daß verschieden lange Helligkeitsdauer die von ihnen untersuchten Pflanzen [*Phaseolus vulgaris* (P.), *Hordeum vulgare* (H.) u. *Sinapis alba* (S.)] spezifisch beeinflusst. Während die Stiele proportional der Abnahme der Dauer der Helligkeit kürzer sind, hat die Gesamtzahl der Blätter wie die Größe des einzelnen Blattes ein Maximum bei Tageslicht von 8–10 Stdn. H.

u. S. entwickelten Blüten nur bei n. Helligkeitsdauer (14 Stdn.), P. dagegen stets, aber an Zahl verschieden (bei 10 Std. 211, bei 4 Stdn. nur 11% der n. Zahl). Ein Optimum der B. von Trockensubstanz besteht für P. bei 10 Stdn., für H. u. S. bei 14 Stdn. Während das Licht einerseits günstig auf die Entw. einwirkt, hemmt es andererseits die Trockensubstanz aufbauenden Kräfte, so daß die durch 1 g Blatt gewicht im Laufe einer Stde. produzierte Menge Trockensubstanz bei P. mit abnehmender Helligkeitsdauer zunimmt, bei H. u. S. nur für nichtblühende Pflanzen. Ein Vergleich zwischen Chlorophyllbildung u. Assimilationsvermögen zeigt, daß erstere bei langer, letzteres bei kurzer Helligkeitsdauer am größten ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1915—18. 1923.) BOCK.

V. Lubimenko, *Spezifische Wirkung der verschiedenfarbigen Lichtstrahlen in der Photosynthese*. Die Energie der Photosynthese schwankt erheblich zwischen verschiedenen Pflanzenarten. Im allgemeinen schwächt sie sich mit der Zeit in rotem wie in blauvioletttem Lichte gleichermaßen ab, was nicht nur der Anhäufung von Kohlenhydraten, sondern auch einer direkten Einw. des Lichtes auf den Chlorophyllapp. zugeschrieben wird. Bzgl. der verzögernden Wrkg. einfarbiger Beleuchtung verhalten sich die Pflanzenarten nicht einheitlich; sie tritt teils in rotem, teils in blauvioletttem Lichte schneller ein. Letzteres wird meist im Verhältnis zur Menge der absorbierten Lichtenergie schlechter für die Synthese ausgenutzt; eine Ausnahme machen die an schwaches diffuses Licht gewöhnten Arten, wie *Aspidistra* u. *Hedera*. (C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 606—8. 1923.) SPIEGEL.

Elisabeth Sidney Semmens, *Einige biochemische Wirkungen des polarisierten Lichtes*. Gewisse Veränderungen an Pflanzen unter dem Einfluß polarisierten Lichtes (Beschleunigung von Keimung u. Blütenbildung) legten die Annahme nahe, daß vermehrter Zerfall von Stärke die Ursache sei in Übereinstimmung damit, daß im Abendlicht, das polarisiert ist, B. von Zucker in den Pflanzenblättern vermehrt ist. Es ließ sich in der Tat zeigen, daß B. von Zucker in Senfsamen reichlicher in polarisiertem als in gewöhnlichem Licht verläuft, daß gewaschene Stärkekörner in Gwg. von Diastase, aber auch ohne diese, u. anscheinend auch gekochte Stärke schneller hydrolysiert wird. (Chemistry and Ind. 42. 954. 1923.) SPIEGEL.

Oscar Loew, *Über die Ernährung der autotrophen Bakterien*. Während die CO<sub>2</sub> assimilierenden Pflanzen große Mengen organ. Substanz erzeugen, ist eine solche B. bei den ebenfalls CO<sub>2</sub> assimilierenden autotrophen Bakterien selbst bei Begünstigung der Lebensbedingungen kaum nachzuweisen. Das wesentliche bei der CO<sub>2</sub>-Assimilation ist in beiden Fällen sicherlich der erste Schritt, nämlich die B. von HCHO. Diese ist eben bei den Bakterien sehr gering, da sie offenbar viele Moll. der Substanz oxydieren müssen, ehe es mit deren Hilfe einmal gelingt, der H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zwei Atome O zu entreißen; deshalb ist gegenüber dem Respirationsvorgang der der Red. bei der Kohlensäure nur gering. (Biochem. Ztschr. 140. 324—25. 1923. München.) WOLFF.

Karl Pesch und Kurt Strelow, *Der Einfluß der Nebennierenbestandteile auf das Wachstum von Bakterien und deren Toxinbildung*. VAN HERWERDEN beobachtete in Kulturen mit Zusatz von Nebennierenrinde vermehrte Wachstumsintensität u. erhöhte Fruchtbarkeit von Daphnien, Limnäen u. Froschlarven. — Wie Kulturverss. an Staphylokokken, Typhus-, Coli- u. Diphtheriebacillen ergaben, ist Zusatz von Rinde wie auch von Mark ohne Wrkg. auf die Entw., die von Diphtheriebacillen wird durch Mark sogar gehemmt. Es handelt sich demnach wahrscheinlich nicht um eine direkte Anregung der Zellvermehrung (etwa durch vitaminartige Stoffe), sondern um eine Bindung der in dem Kulturwasser enthaltenen giftigen Stoffe. Gleichzeitige u. gleichörtliche Einspritzung von Diphtheriebacillen u. Nebennierenrinde bzw. -mark vermag den Tod der Tiere zu verhindern bzw. hinauszuschieben, während Injektion an verschiedenen Stellen

höchstens verzögernd wirkt. (Biochem. Ztschr. 140, 353—55. 1923. Köln, Univ.)

WOLFF.

**Takima Matsumoto**, *Über die Vielheit von Bakteriophagen*. Zur Entscheidung der Frage, ob es nur einen Bakteriophagen gibt, der die Fähigkeit der Anpassung an verschiedene Bakterien besitzt (D'HERELLE), oder eine Vielheit voneinander unabhängiger (BAIL), wurde von der halbfl. Entleerung einer Henne, deren Filtrat mit nicht weniger als 17 Bakterienstämmen bakteriophage Wrkgg. auf der Agarplatte erkennen ließ, ausgegangen. Es wurden sowohl Verss. der Weiterführung mit den einzelnen Versuchsbakterien mit eventuell folgender Isolierung der entspr. Bakteriophagenstämme angestellt als auch die mit den einzelnen Stämmen schließlich erzielten bakteriophagenfesten Bakterien auf ihr Verh. gegen die anderen Stämme geprüft. Die Ergebnisse sprechen fast durchweg für die Auffassung von BAIL. Für diejenige von D'HERELLE kommt höchstens die Beobachtung eines bisher untrennbaren polyphagen Gemisches neben den isolierbaren Bakteriophagen in Betracht, bei dem sich aber auch keine Zeichen besonderer Anpassungsfähigkeit ergaben. (Wien. klin. Wchschr. 36, 759—62. 1923. Prag, Dtsch. Univ.) SPIEGEL.

**Gilbert J. Fowler und V. Subramaniam**, *Untersuchungen über intensive bakterielle Oxydation. I. Die Oxydation von Alkohol zu Essigsäure*. Es wurden Unterss. mit reingezüchtetem *B. acetii* erst in kleinem, dann auch in großem Maßstabe angestellt. Der Organismus wurde in einer Mischung von A. (4 Vol.-%), Essigsäure (2%) u. Mineralsalzen gezüchtet. Bei intensiver Einw. der Bakterien auf A. ergab sich Förderung der B. von Essigsäure durch gewisse Katalysatoren, besonders Essigeste u. Mn-Salze, sehr deutlich ferner durch starke Lüftung; für diese gibt es aber eine obere Grenze, abhängig vom Grade des Bakterienwachstums u. von der vorhandenen Menge A., deren Überschreitung zu weiterer Oxydation der Essigsäure führt. Bis zur Konz. 4% ist die Essigsäurebildung von der Konz. des A. unabhängig. Um die Kultur vor Fremdinfection zu schützen, mußte die Fl. auf ca. 32° erhalten werden. Bei Abwesenheit von A. erfolgt weitere Oxydation der Essigsäure durch die Bakterien zu CO<sub>2</sub>, bei Fortsetzung der Durchlüftung anscheinend quant., mit einer Geschwindigkeit, die mit der ursprünglichen Konz. an Säure steigt. Wrkg. von Schleimbakterien scheint hauptsächlich darin zu bestehen, daß solche Oxydation zu CO<sub>2</sub> auch in Ggw. von A. erfolgt. Aktivierter Schlamm übt keine günstige Wrkg. auf die Säuerung, Ca-Acetat wirkt gegenüber anderen Salzen hemmend, was dem Ca<sup>++</sup> zuzuschreiben ist. (Journ. of the Indian Inst. of Science 6, 147—71. Bangalore.)

SPIEGEL.

**A. Gottsohalk**, *Über die carboxylatische Spaltung der Brenztraubensäure im Sauerstoffstrom*. Beim Zusammenbringen von Hefe u. freier Brenztraubensäure bei O<sub>2</sub>-Zufuhr kann die Carboxylasewrkg. nicht vollkommen unterbunden werden. Aus den Verss. ergibt sich, daß tatsächlich bei Ablauf der Vergärung freier Brenztraubensäure im O<sub>2</sub>-Strom *Acetaldehyd* reichlich gebildet wird. (Biochem. Ztschr. 140, 348 bis 352. 1923. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. exp. Ther.)

WOLFF.

**Hugo Haehn und Heinrich Schifferdecker**, *Über die Natur der gärungs-enzymaktivierenden Katalysatoren aus Hefesäften*. (Wchschr. f. Brauerei 40, 175—79. 181—84. 188—90. 193—94. 195—96. 197—98. 200—3. 1923. — C. 1923. III. 865.)

RAMMSTEDT.

**H. K. Sen**, *Über die Gärung der  $\alpha$ -Keto-n-capronsäure*. (Vgl. NEUBERG u. RINGER, Biochem. Ztschr. 71, 226; C. 1915. II. 911.) Wie Ketosäuren, die sich zumeist von natürlich vorkommenden Aminosäuren ableiten, wird auch die  $\alpha$ -Keto-n-capronsäure, welche nicht als ein den Organismen vertrautes Umwandlungsprod. einer natürlich vorkommenden Aminosäure zu betrachten ist, von Hefe vergoren, u. zwar am besten, gel. in Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, mit Trockenhefen oder deren Macerationsäften. Als Prodd. der Spaltung wurden außer CO<sub>2</sub>, *n*-Valeraldehyd u. der zugehörige

*n*-Amylalkohol erhalten; keine wesentlichen Mengen von *n*-Valeriansäure. Die B. des Amylalkohols wird durch phytochem. Red. erklärt. Bei Ggw. von Sulfit gelang es, die Ausbeute an *n*-Valeraldehyd erheblich zu steigern u. die an Amylalkohol herabzudrücken. (Biochem. Ztschr. 140. 447—52. 1923. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. exp. Ther.)

WOLFF.

P. Rona und K. Grassheim, *Studien zur Zellatmung*. II. Mitteilung. Die Wirkung von Chinin auf die Atmung lebender Hefezellen. (I. vgl. Biochem. Ztschr. 134. 146; C. 1923. III. 76.) In dem für die Atmung der Hefezellen optimalen Rk.-Gebiet ruft 1 ccm einer  $\frac{1}{50}$ -m. Lsg. von Chininchlorhydrat in 9 ccm Gesamtvolumen des Gemisches bereits eine deutliche Hemmung der Atmung hervor. Die Größe dieser Hemmung ist stark abhängig von der  $[H^+]$  des Mediums, u. zwar nimmt sie bei gleicher Konz. des Chinins mit steigendem  $p_H$  zu, was dafür spricht, daß die Hemmung durch die Chininbase verursacht wird. Die Vergiftung verläuft zeitlich progressiv, um schließlich für jeden  $p_H$  ein bestimmtes Maximum zu erreichen; dieser Eindruck stellt sich bei  $\frac{1}{10}$ -m. Chininlsg. etwa nach 2 Stdn. ein. Durch Vereisen u. Auftauen zerstörte Hefezellen verhalten sich ebenso bzgl. des Endwertes, der aber sogleich erreicht wird. Chininkonz. u. absol. Hemmung stehen in gesetzmäßiger Beziehung zueinander. Bei Verschiebung des  $[H^+]$  außerhalb des optimalen Rk.-Bereiches nach der sauren Seite hin tritt statt der Hemmung bei gleicher Chininkonz. eine Förderung auf, die mit fallendem  $p_H$  zunimmt u. deren Endwert sich sofort einstellt. Jedoch handelt es sich nicht um eine echte, wahrscheinlich überhaupt nicht um eine aktive Förderung; es liegt nahe, daran zu denken, daß das Chininsalz in einer derartigen sauren Lsg. die Zellmembran für H-Ionen undurchlässig macht u. so lediglich die hemmende Wrkg. der H-Ionen abschwächt. Eine echte, absol. Förderung über die Atmungsgröße des Optimums hinaus wurde nie erreicht. (Biochem. Ztschr. 140. 493—516. 1923. Berlin, Charité.)

WOLFF.

A. Boquet und L. Nègre, *Über die biologischen Eigenschaften der Lipide des Tuberkelbacillus*. (Ann. Inst. Pasteur 37. 787—805. 1923. — C. 1923. III. 945.) WF.

B. Perotti und G. Zaffuto, *Über die Wurzelbacillen der Calendula officinalis L.* (Vgl. PEROTTI u. CORTINI-COMANDUCCI, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 31. II. 484; C. 1923. III. 632.) Aus der Rindenschicht der Wurzel dieser bei den Landwirten als Bodenverbesserer geltenden Komposite wurden mit Hilfe von Nährböden, die mit Extrakten der Pflanze bereitet waren, zunächst diejenigen Bacillen isoliert, die auf der Calendula-Agarplatte überwogen. Sie wuchsen weiterhin auf verschiedenen Nährböden, auf Gelatine mit mehr oder weniger weitgehender Verflüssigung ohne Fluorescenz. In Bouillon mit Calendula- oder Bohnenextrakt, zuweilen auf Kartoffel, ferner in synthet. Nährböden, besonders bei Ggw. von Asparagin u. Glucose entwickelt sich Rotfärbung mit bei einzelnen Stämmen verschiedener Intensität. Als N-Quellen werden organ. vorgezogen, besonders Amid-N in Ggw. von Saccharose oder besser Glucose. Der Bacillus besitzt geringes Vermögen zur B. von  $NH_3$  (aus Pepton), keins zur B. von Nitrat, wächst nicht auf N-freiem Nährboden. — Unter den Begleitbakterien scheinen solche zu sein, die in Beijerinckescher Mannitlsg. eine beschiedene N-Anreicherung bewirken. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 32. 94—98. 1923. Rom, Lab. di batteriol. agrar.) SPIEGEL.

E<sub>3</sub> Tierchemie.

Hans Fischer und Karl Schneller, *Zur Kenntnis der natürlichen Porphyrine*. III. *Über exogene Porphyrinbildung und Ausscheidung*. (II. vgl. H. FISCHER u. HILGER, Ztschr. f. physiol. Ch. 128. 167; C. 1923. III. 1037). Zur Isolierung des aus Hämoglobin durch bakteriellen Abbau gebildeten Porphyrins (KAMMERER, Klin. Wchschr. 2. 1153; C. 1923. IV. 317) wurde die Kulturf. mit derselben Menge Eg. versetzt u. mit 2 Vol. Ä. ausgeschüttelt. Nach dem Waschen mit W. entzieht man

der äther. Lsg. das Porphyrin mit 5%ig. HCl, neutralisiert die Lsg. mit Na-Acetat bis kongoneutral u. extrahiert mit Ä. Aus der konz. äther. Lsg. krystallisiert das *Porphyrin* (KÄMMERER) in nadelförmigen Prismen. Spektroskop. unterscheidet es sich von den bekannten Porphyrinen, indem die Streifen in saurer alkal. u. äth. Lsg. gegen das Rot verlagert sind. Paramaecien werden noch in großer Verd. sensibilisiert. Mit  $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})$ , entsteht ein in feinen Nadeln krystallisiertes *Hämin* (KÄMMERER), das sich in Pyridin mit roter Farbe löst, das Hämochromogenspektrum zeigt u. mit Säure kein Fe abspaltet. Das Kämmerersche Porphyrin gibt ein swl. Na-Salz. — Aus 3 n. Stühlen konnte mit der Estermethode krystallisiertes Koproporphyrin erhalten werden. Es wird als wahrscheinlich erachtet, daß dasselbe in jedem Kot vorkommt u. aus dem Muskelhämoglobin stammt, indem es sich auch im Kot von Vegetarianern u. in gefaultem Fleisch nachweisen ließ. Der Vers., ein künstliches Gemisch von Koproporphyrin u. KÄMMERERS Porphyrin mittels der Eg.-Ä.-HCl-Methode zu trennen, mißlang. Doch konnten nach mehrwöchentlicher Eingabe von Blut im Kot die beiden Porphyrine spektroskopisch nebeneinander nachgewiesen werden; auch ließ sich KÄMMERERS Porphyrin daraus krystallisiert darstellen. Beim Nachweis des Porphyrins im Kot ist es wesentlich, daß die der Eg + Ä-Extraktion vorangehende Extraktion mit A. + Ä. gründlich durchgeführt wird. Im ersten HCl-Extrakt ist das Porphyrinspektrum durch Sterkobilin u. Gallenfarbstoff verdeckt. Man bringt die Farbstoffe bei essigsaurer Rk. wieder in Ä. u. wäscht diese wiederholt mit W., wobei das kolloidal-l. Sterkobilin entfernt wird. Das nach Blutzufuhr im Darm gebildete KÄMMERERSche Porphyrin bewirkte an der Versuchsperson keinerlei Lichtsensibilisierung. Die exogene Porphyrinb. ist also für den n. Menschen ohne Bedeutung. (Ztschr. f. physiol. Ch. 130. 302—25. 1923. München, Techn. Hochschule.) GUGGENHEIM.

T. Mitsuda, *Die Verteilung des Carnosins in den Muskeln der normalen und der enthirnten Katze*. Nach dem colorimetr. Verf. von KOESSLER u. HANKE in der Modifikation von CLIFFORD (Biochemical Journ. 15. 400; C. 1921. IV. 1257) wurden gut übereinstimmende Ergebnisse an entsprechenden Muskeln von beiden Seiten desselben Tieres erhalten, beträchtliche Abweichungen bei Muskeln des gleichen Typus von verschiedenen Tieren, noch viel größere aber bei verschiedenen Muskeln desselben Tieres, so daß niederer oder hoher Gehalt für die einzelnen Muskeltypen charakterist. zu sein scheint. Weder die Durchschneidung des zugehörigen motor. Nerven noch der Zustand der Starre nach Enthirnung übte einen Einfluß auf den Carnosingehalt aus. (Biochemical Journ. 17. 630—34. 1923. Cambridge, Univ.) SP.

R. Zeynek, *Über den Blutfarbstoff in Ovarialcysten und über die Darstellung krystallisierten Acidmethämoglobins*. Mit Hinblick auf die Tatsache, daß die verschiedenen in der Literatur als *Methämoglobin* angesprochenen, durch Oxydation, Red. oder patholog. Vorgänge gebildeten Umwandlungsprodd. des Blutfarbstoffs nicht als ident. Prodd. angesprochen werden können, beschreibt Vf. gemeinsam mit WAGNER 3 Fälle von hämorrhag. Ovarialcysten, in welchen der Farbstoff ein von Methämoglobin verschiedenes Verh. zeigte. Es wird geschlossen, daß der methämoglobinartige Farbstoff dieser Cysten sich von dem wohlcharakterisierten Ferricyanid-Methämoglobin durch eine leichtere Spaltbarkeit in die Komponenten unterscheidet. Geleitet von der Annahme, daß die Festigkeit der O-Bindung im Blutfarbstoff auf sterische Einflüsse des Globinkomplexes zurückzuführen ist, wurden Verss. ausgeführt, um festzustellen, ob in dem durch Einw. von Säure dargestellten sog. Acidhämoglobin nicht ein Prod. vorliegt, in welchem durch Quellung oder Schrumpfung im Globinanteil die Reaktionsfähigkeit des Hämochromogen-Fe gehemmt wird. Zur Darstellung des *Acidhämoglobins*, vom Vf. *Säuremethämoglobin* genannt, wurde eine 7—20%ig. Oxyhämoglobinlsg. in einer Dialysierhülle in eine Außenfl. von verd. HCl gebracht. War die HCl  $\frac{1}{40}$ -n., so trat in der Lsg. schon nach wenigen Stdn.

das Methämoglobinspektrum auf, indes nach 14 std. Dialyse nur noch das Hämatinspektrum zu beobachten war. Bei der Dialyse gegen  $\frac{1}{40}$  KOH erfolgt keine Hämatinspaltung. Bei der Einw. von  $\frac{1}{200}$ -n. HCl unterbleibt die Hämatinspaltung u. die dialysierte Lsg. zeigt das typ. Methämoglobinspektrum. Erfolgt Dialyse unter Zusatz von 10% A. zur Innen- u. Außenfl., so kann man durch Ultrafiltration der Hämoglobinlg. durch Kollodiummembranen das Acidhämoglobin kristallisiert erhalten. Tiefbraune Rhomben, Krystallw. 16,12 u. 17,12%, Fe 0,369 u. 0,377%. Das Prod. ist zersetzlich u. nach einigen Tagen nicht mehr vollständig löslich. Das spektrale Verh. ist fast gleich wie beim Ferricyanhämaglobin. Der Unterschied von diesem zeigt sich also nur in der größeren Zersetzlichkeit, in dem höheren Wassergehalt u. der Krystallform u. ist wahrscheinlich auf stärkeren Hydratationsgrad des Globinanteils zurückzuführen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 130. 242—58. 1923. Prag, Deutsche Univ.)

GUGGENHEIM.

S. G. Hedín, *Über die proteolytischen Enzyme in der Dünndarmschleimhaut des Rindes*. Durch Behandlung der Darmmucosa des Rindes mit schwacher Säure ( $p_H = 5,1$ ) bei 37° wird eine Lsg. erhalten, welche genuines Eiweiß sowie auch Pepton verdaut u. am besten bei alkal. Rk. wirkt (auf Casein bei  $p_H = 9$ ). Da die Enzymlg. nicht durch Serumalbumin in ihrer Wrkg. auf Casein u. auf Pepton gehemmt wird, kann sie kein Trypsin enthalten. Ein Ferment, das auf Casein bei schwach saurer Rk. optimal wirkt, konnte nicht aufgefunden werden. Der untersuchte Darmschleimhautextrakt bewirkte auf sämtliche untersuchte Proteine, mit Ausnahme von Serumalbumin, Abbau, zum Unterschied von Erepsin, welches neben Peptonen u. Albumosen nur Casein angreift. (Ztschr. f. physiol. Ch. 130. 45—54. 1923.)

GUGGENHEIM.

Cesare Serono und Alfonso Cruto, *Untersuchungen über die amylytischen und glykolytischen Enzyme des Pankreas und der Speicheldrüsen*. Erste vorläufige Mitteilung. Unter streng asept. Verhältnissen bildet sowohl Glycerinextrakt aus Pankreas (vgl. SERONO u. PALOZZI, Arch. Farmacologia sperim. 14. 501; C. 1913. I. 1212) wie auch frisch hergestelltes wss. Extrakt aus trockenem, mit A. + Ä. sterilisiertem Pankreaspulver aus Stärkekleister weder Glucose noch Maltose, sondern lediglich Isomaltose, u. ebenso wirkt Speicheldiastase sowohl von n. als auch von diabet. Speichel. Die Menge der gebildeten Isomaltose ist proportional der Stärkekonz. Das durch Fällung (vgl. l. c.) von lipolyt. u. proteolyt. Enzym getrennte amylyt. Pankreasenzym ist wenig beständig, kann aber durch Zusatz einer minimalen Menge eines pflanzlichen Kolloids zur Fl. stabilisiert werden. Sowohl das Pankreas- wie das Speichelenzym ist dann um so hitzebeständiger, je reicher die Lsg. an Kolloid, je ärmer sie an Elektrolyten ist, verhält sich also wie ein kolloidales Metall.

Das früher (l. c.) nachgewiesene glykolyt. Enzym des Pankreas wird als bei der Zerreibung frei gewordenen inneres Enzym der Pankreaszellen aufgefaßt u. läßt sich auch in anderen Geweben bei gleicher Behandlung nachweisen. Die auf diesem Wege gewinnbaren Mengen A. u. CO<sub>2</sub> sind stets sehr gering. Während auf Lactose u. Glucose die Pankreasenzyme keine andere Wrkg. ausüben, liefern sie aus Maltose kleine Mengen Isomaltose. Es geht daraus hervor, daß im Pankreas kein zuckersynthetisierendes Ferment vorhanden ist. Es dürfte also Glucose nicht im Organismus polymerisiert werden u. das Glykogen wohl aus Isomaltose gebildet werden, ein Übergang, der mittels Milzsaft hervorgerufen werden konnte. Leberglykogen wird durch Pankreasextrakt entgegen den Angaben anderer Forscher unter asept. Bedingungen nur in sehr geringem Maße angegriffen. (Rassegna Clin. Terap. e Science aff 22. 139—42. 1923. Rom, Ist. naz. med. farmacol.) SPIEGEL.

Ludwig Petschacher, *Über die Chemie des Pankreas*. Nach einem Literaturbericht bzgl. Herst. u. Wrkg. von Pankreaspräparaten berichtet Vf. über von ihm

noch vor Bekanntwerden der amerikan. Arbeiten, die zur Darst. des Insulins führten, angestellte Unterss. mit dem Ziele, alle im Pankreas vorhandenen Substanzen voneinander zu isolieren. In kristallin. Zustände wurde eine Verb.  $C_{14}H_{31}O_5N_3$  gewonnen, zarte, kurze Prismen (aus A.), F. 265°, schwach linksdrehend, Millonsche, Mörnersche, Xanthoprotein- u. Glyoxylsäurerk. negativ, erhöht nach intravenöser Injektion bei Kaninchen den Blutzucker. — 2 Fraktionen von unreinem *l-Leucin*, die im Laufe der ausführlich geschilderten Aufarbeitung erhalten waren, bewirkten Senkung des Blutzuckerspiegels, besonders die unreinere. Da reines Leucin sogar eine Erhöhung bewirkt, so dürfte die vorhandene Verunreinigung den Blutzucker herabsetzen. Es ist daran zu denken, daß auch das Collipische Insulin noch Leucin u. die Verb.  $C_{14}H_{31}O_5N_3$  enthalten u. bei Entfernung dieser noch günstiger wirken könne. (Biochem. Ztschr. 141. 109—20. 1923. Wien, Lab. der LUDWIG SPIEGLER-Stiftung.)

SPIEGEL.

G. Hoppe-Seyler, *Über die Zusammensetzung der Leber, besonders ihren Eiweißgehalt, in Krankheiten.* 2. Mitt. (1. vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 116. 67; C. 1922. I. 67.) Zur Aufklärung über die in der Leber sich vollziehenden Veränderungen bei chron. akuter u. subakuter Leberatrophie, Nekrose u. Hepatargie, atroph. Lebercirrhose, Hypertrophie, myeloischer Leukämie, Diabetes mellitus, trüber Leberschwellung. Fettleber u. Typhus bestimmte Vf. das Trockengew., den N-Gehalt, u. zwar: Gesamt-N, koagulabler u. lösl. N, das koagulierbare Eiweiß, Fett u. die Asche des patholog. Organe. Bzgl. der tabellar. zusammengestellten Befunde u. der daraus gezogenen Schlüsse muß auf das Original verwiesen werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 130. 217—41. 1923. Kiel.)

GUGGENHEIM.

Carl Th. Mörner, *Eine Sondergruppe von Enterolithen beim Menschen: Choleinsäuresteine.* Der untersuchte ca. 45 g schwere Darmstein (Enterolith) erwies sich als eine Verb. von *Desoxycholsäure* mit höheren Fettsäuren im Molverhältnis von 8:1. Aus Eg. kristallisierte *Acetocholeinsäure* vom F. 142—143°. Daneben fanden sich im alkoholl. Anteil nur Spuren von Cholesterin u. Bilirubin neben etwas überschüssiger Fettsäure. Desoxy-, Glyko-, Litho- u. Cholsäure waren abwesend. Von den Mineralstoffen betrug der in W. unl. Anteil etwas weniger als die Hälfte 1,10%. Er enthielt Fe, Zn, Ca, Mg,  $P_2O_5$ . Im in W. l. Teil (1,32%) fanden sich Na,  $CO_2$ ,  $SO_2$ , Cl. Der in A. unl. Teil bestand der Hauptsache nach aus amorphem, proteinreichen Detritus mit 9,92% Asche, wovon 15,22% Zn. Ein ähnlicher Choleinsäurestein war schon früher von SJÖQVIST (Hygiea, Festband 1908, Teil I, Nr. 19) beschrieben worden. Die B. derartiger Enterolithen wird auf die durch den Chymus verursachte saure Rk. des Darminhalts zurückgeführt, weshalb sich auch die Entstehungsmöglichkeit auf den obersten Teil des Dünndarms beschränkt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 130. 24—33. 1923.)

GUGGENHEIM.

A. P. Mathews, *Zusammensetzung des Knorpels eines wirbellosen Tieres, Limulus.* Die getrocknete, mit A. extrahierte, Entosternit genannte Knorpelsubstanz des *Limulus* enthält 15,68% N u. gibt alle typ. Proteinrkk. Leim ist nicht extrahierbar. In verd. HCl ist die Substanz leichter l. als die meisten gerinnbaren Proteine. *Chondroitinsäure* ist in geringerer Menge — 1,21%—2,82% — anwesend, Chitin fehlt. Flüchtige Säure (Essigsäure) ist in geringer Menge nachweisbar. Diese Feststellungen bestätigen, daß der Entosternit eine Mischung von knorpeligem u. faserigem Bindegewebe darstellt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 130. 169—75. 1923. Cincinnati, Univ.)

GUGGENHEIM.

#### E<sub>4</sub> Tierphysiologie.

Emil Abderhalden, *Zur Kenntnis der spezifischen Einstellung der Fermente. Ein Beitrag zur Frage der Möglichkeit, mittels Fermenten festzustellen, ob Aminosäuren mit bestimmter Konfiguration in der Natur und insbesondere als Bausteine*

von Proteinen vorkommen. Synthet. dargestellte, nicht natürlich vorkommende  $\alpha$ -Aminosäuren (dl- $\alpha$ -Aminoheptylcapryl- u. -myristinsäure) sowie daraus dargestellte Polypeptide werden durch Hefe asymmetr. gespalten. Es geht daraus hervor, daß die Fermente auf eine bestimmte Konfiguration, nicht aber auf die gesamte Struktur eingestellt sind. Es scheint jedoch, daß die Fermente höherer Organismen auch auf Strukturunterschiede spezif. eingestellt sind. (Ztschr. f. physiol. Ch. 130. 205—7. 1923. Halle, Univ.)

GUGGENHEIM.

**Richard Willstätter und Adolf Pollinger, Über die peroxydatische Wirkung der Oxyhämoglobine.** 4. Abhandlung über Peroxydase. (3. vgl. LIEBIGS Ann. 430. 269; C. 1923. III. 452.) BACH u. ZUBKOWA (Biochem. Ztschr. 125. 283; C. 1922. II. 1045) haben angegeben, daß Oxyhämoglobin von einer besonderen Peroxydase begleitet ist, da in unverd. Blut die peroxydat. Wrkg. durch Kochen nicht zerstört wird, während eine 1000-fach verd. Lsg. in frischem Zustande noch beschleunigend wirkt, durch Kochen aber inaktiv wird. Hiergegen zeigen Vff., daß man durch kurzes Aufkochen einer Oxyhämoglobinslg. die peroxydat. Wrkg. z. B. auf  $\frac{1}{8}$  vermindert; wird aber Blut oder Lsg. von reinem Oxyhämoglobin (Hb-O<sub>2</sub>) sehr stark verd., so kann die peroxydat. Wrkg. noch nachgewiesen werden, nicht mehr aber nach der Schwächung durch Erhitzen. Es war den Vff. unmöglich, Anhaltspunkte für das V. einer spezif. Peroxydase neben dem Blutfarbstoff zu beobachten. Der Katalasegehalt des Blutes stört den Vergleich seiner peroxydat. Wrkg. mit der des reinen Hb-O<sub>2</sub>. Das viermal krystallisierte stimmt mit dem einmal krystallisierten, noch etwas Katalase enthaltenden Präparat genau überein; in die Krystalle ist also keine Peroxydase übergegangen. Durch vorsichtige Zers. der Blutlg. mit wenig Säure erhält man eine Katalaselsg. frei von Peroxydase. — Das mit der Zentrifuge abgetrennte Serum ist frei von Peroxydase u. Katalase; die Lsg. der Blutkörperchen enthält die gesamte Katalase, ergibt daher bei niedriger Konz. an Hb-O<sub>2</sub> die gleiche peroxydat. Wrkg. wie der Blutfarbstoff, während bei höherer Konz. der Katalasegehalt eine Erniedrigung des peroxydat. Wertes bewirkt. Nach Verss. mit A. Madinaveitia (Promot.-Arbeit, Zürich 1912) wird der Katalasegehalt durch zweimaliges Umkrystallisieren des Hb-O<sub>2</sub> auf  $\frac{1}{12,000}$  erniedrigt. — Die Best. der peroxydat. Wrkg. erfolgt im Anschluß an WILLSTÄTTER u. STOLL (LIEBIGS Ann. 416. 21; C. 1919. I. 32) in 5 Min. mit 100 mg Oxyhämoglobin, 50 mg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 5 g Pyrogallol in 2 l H<sub>2</sub>O von 20,0°. Der die Colorimetrierung störende Blutfarbstoff wird infolge seiner Unlöslichkeit in wasserfreiem Ä. beim Trocknen der äth. Purpurogallinslg. mit geglühtem Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf diesem niedergeschlagen. Im Gegensatz zu pflanzlicher Peroxydase nimmt die gebildete Purpurogallinmenge bei gleichbleibender Menge Hb-O<sub>2</sub> mit steigendem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bedeutend, aber nicht proportional zu. Bei konstantem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sinkt die Purpurogallinausbeute je 1 mg Hb-O<sub>2</sub> mit steigender Konz. des letzteren, während sie bei pflanzlicher Peroxydase der Enzymmenge proportional ist. Es werden Kurven gegeben über die Beziehung zwischen Menge Hb-O<sub>2</sub> u. gebildetem Purpurogallin für Oxyhämoglobin aus Pferde-, Hunde-, Rinder- u. Schweineblut. Die mit 1- bis 4-mal krystallisierten Präparaten erhaltenen Werte fallen auf die gleichen Kurven. Aus Best. der peroxydat. Wrkg. ergibt sich also umgekehrt die Menge des vorhandenen Blutfarbstoffes. Der peroxydat. Wert (Purpurogallinzahl) des Hb-O<sub>2</sub> einer Tierart ist die bei Anwendung von 100 mg Hb-O<sub>2</sub> unter den oben angegebenen Bedingungen auf 1 mg Hb-O<sub>2</sub> treffende Farbstoffmenge. — Die Verteilung des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zwischen Lsg. u. Oxyhämoglobin erfolgt bei den verschiedenen Tierarten in der gleichen Weise; die erhaltenen Kurven sind als Adsorptionsisothermen anzusehen, für die in Gemeinschaft mit B. Kuhn die Exponenten ( $1/n$ ) der Gleichung von FREUNDLICH zu 0,188—0,229 ermittelt wurden. Verschieden ist die Aktivität des an Hb-O<sub>2</sub> gebundenen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; sie nimmt ab in der Reihenfolge Pferd, Hund, Rind, Schwein; diese Abstufungen

stehen in Zusammenhang mit der aus den verschiedenen Löslichkeits- u. Krystallisationsverhältnissen ersichtlichen verschiedenen Konst. der Globine. Im Sinne der Vorstellung von WILLSTÄTTER, GRASER u. KUHN (Ztschr. f. physiol. Ch. 123. 1; C. 1923. I. 352) erkennt man beim Oxyhämoglobin, daß es Unterschiede in der Konst. des kolloiden Trägers gibt, welche Unterschiede im Reaktionsvermögen der wirksamen Gruppe bewirken u. auch die Artspezifität (KUHN, Ztschr. f. physiol. Ch. 125. 1; C. 1923. I. 1128) bedingen kann. — Die Darst. von Oxyhämoglobin wurde dadurch verbessert, daß man die Blutkörperchenlsg. zur Sammlung der Stromata mit Ä. 5 Min. durchschüttelt u. dann bei 3500—4000 Touren zentrifugiert. Die untere klare Schicht wird mittels eines Glasrohres vorsichtig aus dem Zentrifugenglas abgessaugt. Die aus alkoholhaltiger Lsg. erhaltenen Krystalle werden auf Ton abgepreßt u. noch feucht zur Best. verwendet; das Trockengewicht einer Probe ermittelt man im Hochvakuum über  $P_2O_5$  in der Kälte. Oxyhämoglobin enthält 0,6% Asche, d. i. um  $\frac{1}{5}$  mehr als dem Fe-Gehalt des Blutes entspricht, wobei zu berücksichtigen ist, daß die Blutkörperchen mit NaCl-Lsg. gewaschen sind. — Die Fe-Best. unter Veraschen nach NEUMANN (Ztschr. f. physiol. Ch. 43. 32; C. 1904. II. 1626), Entnitrosieren mit Harnstoff ergab colorimetr. nach WILLSTÄTTER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1152; C. 1922. II. 358) 0,34% Fe. (Ztschr. f. physiol. Ch. 130. 281—301. 1923. München, Lab. d. Akad. d. Wiss.) A. R. F. HESSE.

Olof Hammarsten, *Studien über Chymosin- und Pepsinwirkung*. IX. Mitteilung. Über das verschiedene Verhalten der Magenenzyme von Kalb und Schwein gegen Säurewirkung beim Erwärmen. (VIII. vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 121. 261; C. 1922. III. 1205). Aus den mit gereinigten Fermentlsgg. ausgeführten Verss. ergab sich, daß in dem Schweinenzym die durch das Erwärmen bei saurer Bk. bedingte Abschwächung der Pepsin- u. Labwrkkg. nahezu parallel verläuft, während in den Kalbsenzymlsgg. die Abschwächung der Chymosinwrkg. bedeutend stärker war als diejenige der Pepsinwrkg. Vf. erblickt hierin einen weiteren Beweis für seine Ansicht, daß im Magen des Kalbes 2 Enzyme vorkommen, das *Pepsin*, welches unter geeigneten Verhältnissen auch milchkoagulierend wirken kann, u. das *Chymosin*. Letzteres ist gegen Alkali viel widerstandsfähiger als das Pepsin, dagegen viel empfindlicher gegen Säuren. Im Magen von Hunden, Schweinen u. Menschen ist nur ein Ferment, das Pepsin, enthalten. (Ztschr. f. physiol. Ch. 130. 55—71. 1923.) GUGGENHEIM.

Klothilde Gollwitzer-Meier, *Zur Frage des Ionenaustausches im Blut*. (Vgl. Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 29. 322; C. 1923. I. 380.) Die durch Änderung der Blutkr. hervorgerufene Umbildung in der Zus. des Serums wird zum Teil durch einen Ionenaustausch zwischen Blutkörperchen u. Serum, zum Teil durch Wasser- verschiebungen erklärt. Nach Unteress. am Serum erklärt auch bei Berücksichtigung der Eindickung ein Anionenaustausch allein die Verhältnisse im Serum nicht genügend. Bei  $CO_2$ -Zuleitung zu einer Suspension mit 0,9%ig. NaCl-Lsg. gewaschener Blutkörperchen nimmt die Cl-Konz. der unter Paraffinöl abgetrennten NaCl-Lsg. ab, ihr  $CO_2$ -Bindungsvermögen zu. Dieses ist bei Berücksichtigung der Vol.-Veränderungen größer, als es nach der Verminderung des Cl-Gehaltes zu erwarten wäre. Daher muß angenommen werden, daß auch ein Kationenaustausch zwischen Blutkörperchen u. Suspensionsfl. stattfindet. (Biochem. Ztschr. 140. 608—11. 1923. Greifswald, Univ.) WOLFF.

V. Henriques, *Untersuchungen über den Ammoniakgehalt des Blutes*. Mit der früher (HENRIQUES u. CHRISTIANSEN, Biochem. Ztschr. 80 297; C. 1917. I. 1012) beschriebenen Methode wurde bei Hunden der  $NH_3$ -Gehalt von Proben aus Carotiesblut im Mittel zu 0,026, für das Nierenvenenblut zu 0,28, für die Vena cava zu 0,27 mg pro 100 ccm bestimmt. Der von NASH u. BENEDICT (Journ. Biol. Chem. 48. 463; C. 1922. I. 433) festgestellte höhere  $NH_3$ -Gehalt der Vena renalis konnte

also nicht bestätigt werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 130. 39—44. 1923 Kopenhagen, Univ.)

GUGGENHEIM.

A. Staslak, *Über die in vitro auftretenden Veränderungen im Zuckergehalte des Bluteserums.* Das durch Zentrifugieren gewonnene Serum gesunder wie kranker Individuen zeigt während des Stehens in vitro einen variablen Zuckergehalt; dieser kann steigen oder sinken. Diese Veränderung ist keine Fermentwrkg.; sie ist durch Extrakte verschiedener innersekretor. Organe nicht zu beeinflussen. Der variable Zuckergehalt scheint mit den kolloiden Zustandsänderungen einzelner Serumbestandteile zusammenzuhängen, da sowohl Globulin-Dextrose-, wie auch Cholesterin-Dextroseemischungen Veränderungen im Zuckergehalt aufweisen. Dagegen zeigen Albumin-Dextrose- u. Lecithin-Dextroseemischungen konstante Zuckerwerte. (Biochem. Ztschr. 140. 420—25. 1923. Budapest, Univ.)

WOLFF.

P. C. Flu, *Über den Einfluß von Hautverbrennungen auf den Agglutinationstiter des Serums von immunisierten Kaninchen.* Die Annahme von OSHIKAWA (vgl. Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 33. 306; C. 1922. I. 517), daß ein längeres Verweilen eines Antigendepots im Organismus nicht günstiger, sondern eher schädigend auf die Intensität der Antikörperbildung einwirkt, ist irrig. Nicht die Entfernung des Depots, sondern der durch die Kauterisation veranlaßte Reiz ist an der Erhöhung des Agglutinationstiters schuld. Man hat in der Kauterisation einer kleinen Hautpartie von immunisierten Kaninchen ein gutes Mittel, um den Agglutinationstiter des Serums zu erhöhen. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 100. 302—10. 1923. Leiden.)

BORINSKI.

Joachim Brock, *Wasserstoffionenkonzentration, Kohlensäuregehalt und Verhältnis von Calcium- zu Kaliumionen im kindlichen Liquor cerebrospinalis.* Im Liquor von Kindern im Alter von  $\frac{3}{4}$  bis 10 Jahren lag  $p_{\text{H}}$  bei  $18^\circ$  wie auch bei  $35^\circ$  zwischen 7,50 u. 7,55 (m-Nitrophenol als Indicator). Der Gesamt- $\text{CO}_2$ -Gehalt des Liquors von Säuglingen beträgt 52 Vol.-%. Die Durchschnittswerte für K betragen 13,1 mg-%, für Ca 6,9 mg-%. Wahrscheinlich ist das Verhältnis der Ionen Ca : K dasselbe wie im kindlichen Bluteserum. (Biochem. Ztschr. 140. 591—99. 1923. Köln, Univ.)

WOLFF.

P. György und H. Vollmer, *Über den Chemismus der Atmungstetanie.* (Vgl. FREUDENBERG u. GYÖRGY, Jahrb. f. Kinderheilk. 96. 5; C. 1922 I. 589) Die durch fortgesetzte vertiefte Atmung bei völliger Körperruhe erzeugten nervösen Störungen, die sog. Atmungstetanie, gehen mit einer stark erniedrigten Säureausscheidung im Urin einher. Der Blutzucker ist etwas erniedrigt, die Zus. der anorgan. Blutsalze weist keine Abweichung von der Norm auf. Die Atmungstetanie ist keine Phosphattetanie. Die Ca-Entionisierung wird durch den starken  $\text{CO}_2$ -Verlust bewirkt. Bisweilen gelingt eine günstige Beeinflussung dieses tetan. Zustandes durch intravenöse, ziemlich hohe Gaben von  $\text{CaCl}_2$ . (Biochem. Ztschr. 140. 391 bis 400. 1923. Heidelberg, Kinderklinik.)

WOLFF.

P. György und E. Herzberg, *Beitrag zum Mechanismus der glykämischen Reaktion nach subcutaner Adrenalinzufuhr.* Diese glykämische Rk. besteht aus 2 aufeinander folgenden Phasen, nämlich aus einer hyper- u. einer hypoglykämischen. Vorbehandlung mit  $\text{NaHCO}_3$ , Bestrahlung mit ultravioletten Strahlen, Fieber verursachen eine starke Abschwächung der Hyperglykämie, die bis zu Hypoglykämie geht. Fehlt die 1. Phase ganz, so kann von einer paradoxen Umkehr der Adrenalinblutzuckerkurve gesprochen werden, z. B. bei tetan. Zuständen. Es liegt nahe, den Mechanismus der paradoxen Adrenalinrk. mit der Alkalose oder der durch diese bestimmten Ca-Entionisierung in Beziehung zu bringen. Vorbehandlung mit  $\text{NaHCO}_3$ , Bestrahlung, Tetanie führen oft auch ohne Adrenalin zu einer Hypoglykämie. Vorbehandlung mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  verstärkt die Adrenalinhyperglykämie, löst oft auch ohne

Adrenalin eine Hyperglykämie aus, wahrscheinlich infolge acidot. Umstimmung des Stoffwechsels. (Biochem. Ztschr. 140. 401—9. 1923. Heidelberg.) WOLFF.

Hermann Vollmer, *Die zweiphasische Wirkung des Adrenalins*. Für die Anschauung GYÖRGYS, daß die Stoffwechselwrkg. der Hormone (Säureausscheidung im Harn) sich mittelbar auf dem Wege über den Phosphatbestand des Blutes umvollziehen kann, wurden vorerst experimentelle Verss. bzgl. des Adrenalins angestellt. Diese ergaben, daß bei der ersten Phase (vgl. vorst. Ref.) hauptsächlich die Symptome der Rachitis zu erkennen sind, nämlich Acidose, K- u. P-Verminderung im Blute, Hyperglykämie, vermehrte Säureausscheidung im Harn, Stoffwechselverlangsamung; in der zweiten mit überraschender Vollständigkeit alle bisher bekannten physikal.-chem. Symptome der manifesten Tetanie. Daß bei der 1. Phase die absol. Ca-Vermehrung fehlt, erklärt sich aus der negativen Ca-Bilanz. In der Endwrkg. erhöht Adrenalin also den Gehalt des Blutes an anorgan. Phosphaten. Eine gleiche Wrkg. konnte auch für *Pituglandol*, *Ooglandol* u. *Thymoglandol* nachgewiesen werden, bei denen sich auch Andeutungen einer zweiphas. Wrkg. fanden. (Biochem. Ztschr. 140. 410—19. 1923. Heidelberg.) WOLFF.

E. J. Lesser, *Das Verhalten des Glykogens der Frösche bei Anoxybiose und Restitution*. IV. (III. vgl. Ztschr. f. Biologie 60. 388; C. 1913. I. 1525 vgl. auch MEYERHOF, PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 185. 11; C. 1921. I. 692.) Die von MEYERHOF gegebene Deutung der Verss. des Vfs. trifft nicht das Richtige. — Die Resynthese des Glykogens im Muskel bei der Restitution ist in der Tat ganz unabhängig von der Jahreszeit. Diese Glykogenzunahme im Muskel wird aber im Winter dadurch verdeckt, daß dann das Leberglykogen auch in der Restitution weiter schwindet. Dadurch wird die Gesamtänderung des Glykogens in der Restitution sehr verkleinert. (Biochem. Ztschr. 140. 577—82. 1923. Mannheim.) WOLFF.

F. Gowland Hopkins, *Der gegenwärtige Stand des Vitaminproblems*. Zusammenfassender Vortrag. Besonders hervorgehoben wird, daß nach neueren Unterss. die Vitamine weniger gegen Erhitzen als gegen Oxydation empfindlich sind, daß man sowohl aus Lebertran wie aus Hefe Fraktionen erhalten hat, die schon in Mengen von weniger als 1 mg sehr wirksam sind, daß aber alle kristallin. erhaltenen Prodd. jegliche Vitaminwrkg. vermissen lassen. Für das Gedeihen von Ratten ist nicht nur das Vorhandensein u. die Menge der Vitamine wichtig, sondern auch das Mengenverhältnis der Vitamine A u. B zueinander. Große Gaben von Vitamin B bei großen Gaben von A sind günstig, ebenso kleine Gaben von B bei kleinen Gaben von A, werden aber große Mengen von B bei kleinen Mengen von A gegeben, so stockt Wachstum u. Gedeihen bei Ratten. (Brit. Medical Journal 1923. II. 691—93. 1923. Cambridge.) ARON.

D. Alpern und J. A. Collazo, *Über den Einfluß des Adrenalins auf den Blutchemismus in der Norm, im Hungerzustande und bei der Avitaminose*. Rest N, Harnstoff u. Aminosäuren wurden im Blute bei einem hungernden Hunde kaum, bei einem vitaminarm ernährten (Nahrung: vitaminfreies Fleisch, Reis, Schweineschmalz, Salze) beträchtlich höher als in der Norm gefunden. Beim hungernden Hund war der Blutzuckergehalt (Reduktionswert) nur wenig, beim vitaminarm ernährten erheblich höher als beim n. Vergleichstier. Der Gesamt-Ä.-Extrakt des Blutes sinkt beim hungernden Hunde, steigt aber beim vitaminarm ernährten stark an, der Gesamt-Ä.-Extrakt des Blutes bleibt im Hunger gleich, ist beim vitaminarm ernährten Hunde aber stark vermehrt. — Die glykämische Rk. auf Adrenalininjektionen ist beim vitaminarm ernährten Hunde erheblich geringer als beim hungernden: Trotz der dreifachen Adrenalinosis wurde der Blutzuckergehalt geringer als beim n. oder hungernden Hunde gefunden. Nach Adrenalingaben tritt beim hungernden

Hund genau wie beim n. ernährten eine Herabsetzung, beim vitaminarm ernährten aber eine deutliche Steigerung des Gesamthätherextraktes u. des Gesamtalkohol-extraktes im Blute ein. Der Verlauf der Adrenalinwrkg. wird mit der verminderten Oxydations- u. Assimilationsfähigkeit der avitaminösen Körperzellen ungezwungen erklärt. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 35. 288—95. 1923. Berlin, Pathol. Univ.-Inst.) ARON.

Alberto Ascoli, *Über die Rolle der Vitamine und Avitaminosen in der Mikrobiologie. Avitaminose und Virulenzsteigerung.* Sowohl im vitaminverarmten Tierkörper (avitaminöse Tauben) als in den vitaminfreien Nährböden (Abkochungen aus poliertem Reis) erfahren abgeschwächte pathogene Mikroorganismen (Milzbrand, Rotlauf) eine Virulenzsteigerung, so daß sie eine für den n. Organismus tödliche Infektion hervorzurufen imstande sind. Eine solche Virulenzsteigerung findet weder im n. Organismus, noch in vitaminhaltigen Nährböden (Abkochung von Reiskeie) statt; sie unterbleibt auch in vitaminfreien Nährböden, wenn bloß Spuren von Vitamin in dieselben gelangen. Das wirksame Agens (Exaltin) scheint eine dialysierbare krystalloide Substanz zu sein. (Ztschr. f. physiol. Ch. 130. 259—69. 1923. Modena, Tierärztl. Hochsch.) GUGGENHEIM.

Gustav Embden und Hermann Lange, *Der Eintritt von Chlorionen in den arbeitenden Muskel.* Wäscht man die beiden Gastrocnemien eines Frosches in öfters gewechselter mit  $O_2$  durchströmter Ringerlag. so lange aus, bis beide Muskeln in gleichen Zeitabständen annähernd gleich geringe  $H_2PO_4$ -Mengen an die Umgebungsl. abgeben, u. läßt nunmehr den einen Muskel in gasförmigem  $O_2$  bis zur Ermüdung arbeiten, während der andere sich ungeritzt in  $O_2$  befindet, so gibt beim Aufenthalt beider Muskeln in  $K_2SO_4$  der Arbeitsmuskel weit mehr Cl an die Waschl. ab als der Ruhemuskel. Beim Aufenthalt in Rohrzucker scheidet umgekehrt der Arbeitsmuskel weit weniger Cl als der Ruhemuskel aus. Von zwei Muskeln, die ohne Reizung in  $O_2$ -versorgter Ringerlag. ausgewaschen sind, gibt derjenige mehr Cl an isoton.  $K_2SO_4$ -Lsg. u. weniger an isoton. Rohrzuckerlag. ab, dessen sarkoplasmat. Grenzschichten, gemessen an der Größe des  $H_2PO_4$ -Austritts, permeabler sind. Es wird daraus geschlossen, daß mit dem Austritt von  $PO_4$ -Ionen im Muskel ein Eintritt von Cl verbunden ist; das gleiche gilt für die Muskelermüdung und die Rohrzuckerlähmung. (Ztschr. f. physiol. Ch. 130. 350—73. 1923. Frankfurt, Univ.) GUGGENHEIM.

E. J. Lesser, *Über Wärmeproduktion, Kohlensäureabgabe und Milchsäurebildung bei der Anoxybiose des Frosches.* (Vgl. Ztschr. f. Biologie 51. 287; C. 1908. II. 812.) Aus den Verss. u. Überlegungen geht hervor, daß bei der Anoxybiose des ganzen Tieres etwa 100 Cal. pro g Milchsäure gefunden werden, für deren Entstehung kein Grund angegeben werden kann. Daher ist die Möglichkeit nicht auszuschließen, daß bei der Anoxybiose des ganzen Tieres außer der B. von Milchsäure aus Glykogen u. der Hydrolyse von Glykogen u. Eiweißkörpern noch ein anderer chem. Prozeß mit merklicher positiver Wärmetönung vorkommt. (Biochem. Ztschr. 140. 560—76. 1923. Mannheim, Städt. Krankenanst.) WOLFF.

P. Rona und H. Kleinmann, *Nephelometrische Untersuchungen über fermentative Eiweißspaltung.* Mit Hilfe der beschriebenen Methode (vgl. S. 79) wurde die pept. Verdauung (Einw. von Pepsin auf Blutserum) bei Variation der Fermentmengen bei gleichbleibender Substratmenge studiert. Der Verlauf der Spaltung ist anfangs ein geradliniger, nach stärkerer Spaltung (ca. 25—30%) geht die Kurve in eine gekrümmte, sich abflachende Linie über. Die Spaltungszeiten verhalten sich bei gleichem Umsatz umgekehrt wie die Fermentkonzs. (Biochem. Ztschr. 140. 478—92. 1923. Berlin, Charité.) WOLFF.

Kazuo Asada, *Experimentelle Untersuchungen über den Einfluß der Zellsalze auf Eiweißstoffwechsel, Gaswechsel und Körpergewicht.* In einem über 202 Tage

sich erstreckenden Stoffwechselfers. am Hunde wird gezeigt, daß Zulage eines aus  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , Mg-Citrat, KCl, Fe-Citrat, J, KJ bestehenden Zellsalzgemisches zu einer an Zellsalz sehr armen Grundnahrung, die aber eine bestimmte NaCl-Menge, einen bestimmten, hinreichenden Wassergehalt u. genügenden Vorrat an den Vitaminen A, B, C u. D enthält, eine Steigerung der Oxydation u. eine N-Retention bewirkt, ohne daß erheblichere Änderungen in der Wasserausscheidung durch den Harn u. Kot dabei auftreten. Die gleichen Erscheinungen können auch durch Zulage von KCl zu der NaCl-haltigen Grundlage hervorgerufen werden. Die Zellsalzwirkg. auf den Stoffwechsel der organ. Substanz verläuft demnach in gewissem Umfange gleichsinnig mit den entsprechenden Vitaminwirkg. (Biochem. Ztschr. 140. 326 bis 347. 1923. Berlin, Univ.)

WOLFF.

Otto Kestner, *Der Eiweißumsatz des Menschen*. Aus den in früheren Arbeiten u. eigenen Verss. ermittelten Zahlen über die Ausscheidung von N-Verbb. u. Trockensubstanz in den Verdauungssäften (Speichel-, Magen-, Pankreas- u. Darmsaft) wird berechnet, daß allein in diesen Sekretionsprodd. eine dem täglichen Bedarf des Menschen entsprechende Eiweißmenge ausgeschieden wird. Zur B. dieser spezif. Eiweißkörper muß das Nahrungs- u. Körperprotein umgebaut werden. Dieser Umstand, sowie die abbauenden Vorgänge in Magen- u. Darmkanal selbst bedingen einen Verlust von N-haltiger Substanz, der bei verschiedenen Ernährungszuständen verschieden groß sein kann. (Ztschr. f. physiol. Ch. 130. 208—16. 1923. Hamburg, Allg. Krankenhaus.)

GUGGENHEIM.

P. Rona und E. Mislowitz, *Untersuchungen über Autolyse*. I. Der Grad der Autolyse von Meerschweinchenlebern ist stark von der  $[\text{H}^+]$  des Mediums abhängig. Bei  $\text{pH}$  3,6—3,8 besteht ein Wirkungsoptimum bei Milchsäure- u. Weinsäuregemischen als Pufferlagg. wie auch bei Acetatgemisch, während es bei Phthalatpuffern bei  $\text{pH} = 4,2$  liegt. Das Milchsäuregemisch fördert etwas im optimalen Gebiete, dann sinkt die Autolyse steil, bei Weinsäurepufferung allmählich. Die Abbauprodd. im Autolysat enthalten den N zum größten Teil peptidartig gebunden. Die Menge der freien Aminosäuren, des Harnstoffs u.  $\text{NH}_3$  tritt dagegen ganz zurück. Hieraus wie aus der Lage des Optimums im sauren Gebiet wird geschlossen, daß bei der Autolyse ein der Pepsingruppe angehörendes Ferment wirkt. Anhaltspunkte für ein trypt. Ferment konnten nicht gefunden werden. Schon kurzdauernde Einw. alkal. Rk. (von etwa  $\text{pH} = 8$  an) hebt die autolyt. Fermentwirkg. auf. Die Autolyse hört bei etwa 50% Abbau auf. Werden die Spaltprodd. aber weg dialysiert, so geht die Spaltung weiter u. erreicht trotz unvollständiger Dialyse Werte bis 90%. (Biochem. Ztschr. 140. 517—42. 1923. Berlin, Charité.)

WOLFF.

Rudolf Mond, *Untersuchungen über die Wirkung der ultravioletten Strahlen auf Eiweißlösungen*. II. Mitteilung. (I. Vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 196. 540; C. 1923. I. 559.) In Legg. aus kristallisiertem Eier- oder Serumalbumin von einer  $\text{pH} > 4,6$  wird durch Bestrahlung mit ultraviolettem Lichte die  $[\text{H}^+]$  nach der sauren, in Legg. von einer  $\text{pH} < 4,3$  nach der alkal. Seite verschoben. Die Azidität von Lecithinsuspensionen nimmt durch die Bestrahlung erheblich zu. Bestrahlte Sera weisen keine hämolyt. Wrkg. auf u. auch keine Wrkg. auf das isolierte Froschherz, dagegen wirkt bestrahltes Serum verglichen mit unbestrahltem Serum gefäßerweiternd; es wird deshalb angenommen, daß durch die Strahlenwirkg. gefäßerweiternd wirkende Stoffe aus dem Serum abgespalten werden. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 200. 374—78. 1923. Kiel, Physiol. Univ.-Inst.)

ARON.

F. Knoop und H. Jost, *Über Milchsäureausscheidung im Harn*. Vff. injizierten Hunden subcutan 2/10 Mol. der Na Salze verschiedener Fettsäuren. Im Harn fand sich am meisten Milchsäure nach Injektion von Propionsäure. Sie war jedoch auch anwesend nach Injektion von Ameisen-, Butter-, u. Malonsäure, fehlte aber nach Essig- u. Bernsteinsäure. dl- $\beta$ -Oxybuttersäure lieferte ebenfalls reichlich Milch-

säure, ebenso  $C_12H_25COOH$ .  $CH_3CHO$  war nach subcutaner Darreichung stark giftig, 5 g wirkten letal, bildeten jedoch keine Milchsäure. Per os werden 15 g vertragen u. bewirkten in einzelnen Verss. Ausscheidung von Milchsäure. Aus diesen Feststellungen wird geschlossen, daß die nach Injektion verschiedener Fettsäuren im Harn ausgeschiedene Milchsäure nicht direkt aus den verabreichten Substanzen zu entstehen braucht u. daß insbesondere ihrer B. nach Eingabe der Propionsäure entgegen der Angabe von BLUM u. WORINGEE (Bull. Soc. chim. biol. 2. 88 [1920]) keine  $\alpha$ -Oxydation zu Grunde zu liegen braucht. (Ztschr. f. physiol. Ch. 130 333—49. 1923. Freiburg i. Br., Univ.) GUGGENHEIM.

E. Trocello, *Experimentelle Untersuchungen über die leukocyto gene Eigenschaft des Kupferkaliumcyanids*. (Vgl. Rassegna Clin. Terap. e Scienze aff. 21. 85; C. 1922. III. 683.) Blutunters. an Kaninchen nach intravenöser Injektion von *Cuprocyan* in 2<sup>o</sup>/<sub>100</sub>ig. wss. Lsg. zeigten Ansteigen der Leukocytenzahlen teilweise unter besonderer Beteiligung der Lymphocyten. (Rassegna Clin. Terap. e Scienze aff. 22. 148—67. 1923. Rom, Ist. naz. med. farmacol.) SPIEGEL.

H. Thierfelder und K. Daiber, *Zur Kenntnis des Verhaltens fettaromatischer Ketone im Tierkörper*. Von Kaninchen werden 35,7<sup>o</sup>/<sub>100</sub> des subcutan eingeführten *Acetophenons* zu Carbinol reduziert u. als Phenylmethylcarbinolglucuronsäure ausgeschieden, ca. 24<sup>o</sup>/<sub>100</sub> werden zu Benzoesäure reduziert u. in Hippursäure umgewandelt. Kleine Mengen werden unverändert als ungepaartes Carbinol u. als Mandelsäure ausgeschieden. 40<sup>o</sup>/<sub>100</sub> werden völlig abgebaut. Nach subcutaner Zufuhr von *Äthylbenzol* wird Hippur-, Methylphenylcarbinolglucuron- u. Mandelsäure ausgeschieden. Auch andere arom. Alkylketone (*Propio-* u. *Butyrophenon*, *Propyl-* u. *Isopropylbenzylketon*) erfahren neben der Oxydation eine Red. zum Carbinol, das mit Glucuronsäure gepaart wird. Ein kleiner Teil des *Isopropylbenzylketons* wird zu Phenyllessigsäure oxydiert. — *Phenylmethylcarbinolglucuronsäure*. Wurde aus dem Harn zuerst mit neutralem Pb-Acetat u. dann mit Bleiessig +  $NH_3$  gefällt. Weitere Aufarbeitung über das Ba- u. das K-Salz  $C_{14}H_{17}O_7K + H_2O$ , Krystalle aus W., wl. in A.  $[\alpha]_D$  in 1,5<sup>o</sup>/<sub>100</sub>ig. wss. Lsg. =  $-124,4^{\circ}$ . Bei 1std. Kochen mit 10<sup>o</sup>/<sub>100</sub>ig. NaOH wird die Substanz nicht verändert. Durch Säure erfolgt leicht Spaltung zu *d-Phenylmethylcarbinol*,  $[\alpha]_D^{15} = +0,7^{\circ}$ .  $[\alpha]_D$  des *d-Phenylmethylketons* nach PICKARD u. KENYON (Journ. Chem. Soc. London 99. 56; C. 1912. II. 113) =  $+42,85^{\circ}$ . Bei der Red. des *Acetophenons* im Tierkörper entstehen also beide Antipoden mit nur geringem Überwiegen des *d*-Isomeren. Aus *Äthylbenzol* entsteht die gleiche Phenylmethylcarbinolglucuronsäure wie aus *Acetophenol*.  $[\alpha]_D$  des K-Salzes =  $-122,76^{\circ}$ . — *Mandelsäure*. Isolierung über das wl. Cd-Salz. Die Isolierung der aus den andern untersuchten Ketonen gebildeten Glucuronsäurederiv. erfolgte ebenfalls über die bas. Pb-Salze. Für die nach Zufuhr von *Propio-* u. *Butyrophenon* auftretenden gepaarten Säuren wurden die Ba-Salze, für die nach *Isopropylbenzylketon* auftretenden, das Zn-Salz verwendet. — *Äthylphenylcarbinol-saures K* =  $C_{11}H_{19}O_7K$  ll. in W. u. A.  $[\alpha]_D^{15} = -126,08^{\circ}$ . — *Propylphenylcarbinol-glucuronsaures Cd* =  $(C_{18}H_{21}O_7)_2Cd$  in W. wl.  $[\alpha]_D^{15} = -108,70^{\circ}$ . — *Isopropylbenzylglucuronsaures K* =  $C_{17}H_{25}O_7K$  in A. W. ll.  $[\alpha]_D^{25} = -54,90^{\circ}$ . (Ztschr. f. physiol. Ch. 130. 380—96. 1923. Tübingen, Univ.) GUGGENHEIM.

Eduardo Filippi, *Aspirin bei Infektionen*. Sammelbericht über die physiolog. Wrkg. des Aspirins u. Warnung, es als Universalmittel bei allen Infektionskrankheiten zu verwenden. (Boll. Chim. Farm. 62. 513—16. 1923. Perugia.) GRIMME.

Henri Fredericq und Albert Radelet, *Lithiumurat als lähmendes Gift für den Hals-sympathicus des Kaninchens*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 88. 623; C. 1923. III. 1241.) Kaninchen intravenös zugeführtes Li-Urat lähmt die vasokonstriktor. u. mydriat. Wrkkg. der Faradisation des Hals-sympathicus. (C. r. soc. de biologie 89. 100—101. 1923. Lüttich, Inst. FREDERICQ.) WOLFF.

A. Duthoit, *Antiseptischer Wert des Hexamethylentetramins in vitro.* (Vgl. C. r. soc. de biologie 89. 553; C. 1923. III. 1032.) In einer Ringerlsg. mit 2% Hexamethylentetramin werden bei 15—20 Millionen Keimen im cem Paratyphusbacillen A u. B schon in 24 Stdn. zur Hälfte getötet, alle in 4—6 Tagen. Von Typhusbacillen ist erst am 2. Tage die Hälfte abgetötet, vollständige Sterilisation erst am 7. Tage. Von Colibacillen u. Pneumobacillen leben nach 7 Tagen noch 5—10%, die Sterilisation ist auch am 10. Tage noch nicht vollständig. Entsprechend schwächere Wrkgg. wurden mit schwächerer Legg. erhalten. Die antisept. Kraft des Hexamethylentetramins stammt nicht von seiner Formaldehydgruppe, der entwickelte HCHO ist  $< 1:100000$ , welche Konz. auch schon nicht mehr antisept. wirkt; außerdem geben Verss. in alkal. Milieu (2%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , das selbst weder hemmend noch baktericid wirkt), in dem sich gar kein HCHO entwickelt, analoge u. mit den obigen sich deckende Resultate. (C. r. soc. de biologie 89. 656—58. 1923. Lille, Inst. Pasteur.) WOLFF.

A. Duthoit, *Vergleichende antiseptische Wirkung von intravenös injiziertem Hexamethylentetramin auf die Blasengalle des Hundes.* (Vgl. vorst. Ref.) Impft man auf sterile Blasengalle des Hundes Bakterien, so sinkt die Zahl der Keime nur bei Staphylococcus albus, bleibt gleich bei Staphylococcus aureus u. Typhusbacillus, wächst bei Paratyphusbacillen A u. B sowie bei Colibacillus. Injiziert man einem Hunde von 10 kg vorher 2,50 g Hexamethylentetramin, so wirkt die Galle auf das Wachstum von coli u. aureus hemmend, stark baktericid auf Typhus- sowie Paratyphus A u. B-bacillen; die beiden letzten werden in 24 Stdn. abgetötet, Typhusbacillen in 48 Stdn.; coli wird nur für 2—3 Tage in seiner Entw. gehemmt u. hat am 4. Tage wieder die Keimzahl des 1. Tages. In dem alkal. Milieu der Blasengalle bleibt das Hexamethylentetramin unverändert; HCHO war nicht nachzuweisen. In 100 g Galle fanden sich 0,161—0,511 g Hexamethylentetramin, also Konz., die höher sind als die zur Hemmung bezw. Abtötung in vitro notwendigen. (C. r. soc. de biologie 89. 658—60. 1923. Lille.) WOLFF.

R. Gottlieb, *Über die Wirkungsverschiedenheit optischer Isomeren.* (Vergleich von l-Cocain und d-Cocain.) Wie die cis-trans-Isomeren zeigen auch die opt. Antipoden der Cocaingruppe sowohl in der n. wie in der Pseudoreihe auffallende Unterschiede der Giftwrkg. Nach subcutaner Injektion verursacht das dl-Cocain erst in doppelter Dosis Krämpfe u. Tod wie das l-Cocain. Die d-Form ist bei Mäusen u. Katzen mindestens 5—10 mal weniger giftig als die l-Form. 2 mg pro g Maus verursachen vorübergehende Krämpfe mit rascher Erholung, indes 0,15 bis 0,18 mg l-Cocain letal wirken. 200 mg d-Cocain werden von der Katze fast symptomlos vertragen, indes 30 mg l-Cocain schwere Vergiftungserscheinungen auslösen. Bei intravenöser Zufuhr ist die Giftigkeit beider Isomeren gleich groß. Auch bei Fröschen erweist sich die d-Form wenig giftig, jedoch treten nach 24—36 Stdn. strychninartige Krämpfe, auf die wahrscheinlich die Wrkg. des als Spaltprod. auftretenden Benzoylkononins zurückzuführen sind. Da die Lokalwrkgg. auf die Nervenendigungen nahezu übereinstimmen u. nur die Fernwrkg. auf das Zentralnervensystem quantitativ verschieden ist, liegt es nahe, eine entgiftende Rk. mit opt.-akt. Substanzen des Organismus anzunehmen. Vf. vermutet, daß die verschiedenen opt. Isomeren von den Fermenten in verschiedenem Maße angegriffen werden u. infolgedessen das Zentralnervensystem mehr oder weniger verändert erreichen. Dementprechend ließ sich im Harn von Katzen, die subcutan 60 mg l-Cocain erhalten hatten, unverändertes Cocain nachweisen, indes nach Injektion von 200 mg d-Cocain kein unverändertes Alkaloid ausgeschieden wurde. (Ztschr. f. physiol. Ch. 130. 374—79. 1923. Heidelberg, Univ.) GUGGENHEIM.

Otto Riesser, *Untersuchungen über Phosphorsäurestoffwechsel und Kontraktur der Skelettmuskeln: Chinin, Novocain und Coffein.* Die Wrkg. des Chinins auf den

isolierten Froschgastrocnemius ist in den wichtigsten Punkten der des *Coffeins* gleich. Diese Übereinstimmung erstreckt sich auch auf das Verh. der  $H_2PO_4$  u. der Permeabilität der Muskeln. Höhere Konz. (1:1000), welche direkt Kontraktur erzeugen, führen zu einer erheblichen Verminderung des Lactacidogenbestandes. Niedere Konz. (1:10000) beeinflussen in der Ruhe weder den Kontraktionszustand noch den Lactacidogengehalt. Wird der Muskel aber gleichzeitig rhythm. gereizt, so tritt Kontraktur u. zugleich Lactacidogenabnahme ein. Wie beim Coffein wird auch hier die Wrkg. erklärt als eine Hemmung der Restitution, wahrscheinlich verbunden mit einer Quellungsförderung der Muskelkolloide. Es wird für möglich erachtet, daß die Wirkungsanalogie des Coffeins u. des Chinins hinsichtlich des Muskels auch für andere Wrkgs. dieser Gifte, insbesondere auf muskulöse Elemente, gilt. Die Aufhebung der Coffein- (u. Chinin-) Kontraktur, welche durch Vorbehandlung des Muskels mit *Novocain* oder *Cocain* erzielt werden kann geht mit einer Hemmung der Stoffwechselwrkg. jener Gifte einher. Der Lactacidogengehalt mit *Novocain* vorbehandelter Muskeln wird durch nachherige Coffeinbehandlung wenig oder gar nicht herabgesetzt, wenigstens in der Mehrzahl der Fälle. Es hemmt also *Novocain* durch seine auf die Muskelsubstanz selbst gerichtete, wohl kolloidchem. Wrkg. die Ursache der Coffeinkontraktur selbst. Die Unters. der Wrkg. von *Cocain* u. *Novocain* allein auf den Lactacidogengehalt der Muskeln führt zu dem zunächst paradox erscheinenden Ergebnis, daß in der Mehrzahl der Fälle am nicht arbeitenden Muskel *Novocain* allein den Lactacidogengehalt herabsetzt, während am arbeitenden Muskel diese Abnahme ausbleibt oder gar eine Vermehrung eintritt. Es wird versucht, diese Befunde mit der oben geschilderten Hemmung der durch Coffein bedingten Lactacidogenabnahme durch eine Hypothese in Einklang zu bringen, nach der alle quellungsfördernd wirkenden Eingriffe, zu denen Arbeit u. Coffeinvergiftung zu rechnen sind, die Lactacidogenwrkg. des *Novocains* aufheben, so daß also dem Antagonismus *Novocain* Coffein ein Antagonismus Coffein-*Novocain* entsprechen müßte. (Ztschr. f. physiol. Ch. 130. 176—204. 1923. Greifswald, Univ.) GUGGENHEIM.

E. J. Lesser und K. Zipf, *Über Herabsetzung des Blutzuckers beim normalen Kaninchen durch Ergotamin.* (Vgl. BURN, Journ. of Physiol. 57. 318; C. 1923. III. 575.) An der durchströmten Froschleber schwächt *Ergotamin* die Wrkg. des Adrenalins stark ab, hebt sie aber nicht auf. — 1—2 Stdn. nach Injektion von 5—10 mg *Ergotamin* pro kg Tier entsteht beim n. Kaninchen eine Senkung des Blutzuckers um 14% des n. Wertes. Die Zuckerbildung in der Kaninchenleber scheint also unter einem dauernden sympath. Reiz zu stehen („Zuckertonus“). (Biochem. Ztschr. 140. 612—15. 1923. Mannheim, Städt. Krankenanst.) WOLFF.

Cesare Serono, *Insulin oder Pankreasdiastase.* Die zur Darst. des „Insulins“ von den kanad. Forschern angegebenen Verf. der Extraktion mit A. liefern eine von dem lipolyt. u. proteolyt. Ferment befreite Pankreasdiastase; das Prod. ist auf die Dauer nicht haltbar u. verliert allmählich an Wirksamkeit. Nach den auf LOMBROSOS Unters. zurückgehenden Erfahrungen des Vf. erhöht Pankreasextrakt auch oral verabreicht bei Diabetes die Kohlehydratausnutzung. (Rassegn a Clin. Terap. e Scienze aff 22 101—3. 1923. National mediz Inst.) ARON.

Dionys Fuchs und Emerich Schill, *Experimentelle Untersuchungen über die Wirkung des Pankreaspreßsaffes auf den Stoffwechsel.* In Fortsetzung der Unters. von BÁLINT u. MOLNÁR (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 11. 333; C. 1912. II. 1380) stellten Vf. an Hunden fest, daß Einspritzung von Pankreaspreßsaft den Gaswechsel erhöht; es erfolgt ein Anstieg des  $O_2$ -Verbrauches u. der  $CO_2$ -Produktion. Der wirksame Bestandteil des Pankreaspreßsaffes entwickelt daher eine dem *Adrenalin* entgegengesetzte Wrkg. auf den Gaswechsel, welcher durch *Adrenalin* erniedrigt, durch Pankreashormon erhöht wird. Außerdem besteht auch eine qualitative Einw.

auf den Stoffwechsel, da der respirator. Quotient erhöht wird. Diese Wrkg. des Pankreashormons entspricht der des Adrenalins, ist aber nie so hochgradig wie nach Adrenalin. (Biochem. Ztschr. 140. 374—90. 1923. Budapest, Univ.) WOLFF.

A. Slosse, *Über den Mechanismus der Insulinwirkung*. Verss. über die Annahme von WINTER u. SMITH (Journ. of Physiol. 57. 100; C. 1923. I. 709) über die fehlende Umwandlung der Glucose in die  $\gamma$ -Form bei Diabetikern wurden an reinen Glucoselagg. unter Zusatz von Insulin ausgeführt. Die Bestst. ergaben eine Abnahme der opt. Aktivität, während die Red.-Kraft unverändert ist. Die beste Erklärung gibt die Annahme, daß unter der Einw. des *Insulins* sich  $\gamma$ -Glucose gebildet hat, die weniger stark opt.-akt. ist als  $\beta$ -Glucose. Andere Zucker, wie Fructose oder Pentosen, wurden nicht gefunden. (C. r. soc. de biologie 89. 98—100. 1923. Brüssel.) WOLFF.

Josef Schumacher, *Über die Wirkung verschiedener chemischer Mittel auf bakterielle Toxine und auf Gonokokken*. Als Ursache für die von JÖTTEN u. PASCH (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 98. 161) beobachtete entgiftende Wrkg. des  $HgCl_2$  auf Gonokokken nimmt Vf. die durch dasselbe bewirkte oxydative Zerstörung des Gonotoxins an. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 100. 451—53. 1923. Berlin.) BORINSKI.

Rottzahl, *Über Wundbegasung mit Schwefeldioxyd*. Mit  $SO_2$  entwickelnden Präparaten, *Sulfox* u. *Sulfoliquid* (Herst. Chem. Werke Marienfelde, Berlin-Marienfelde), erzielte Vf. gute Erfolge bei größeren u. kleineren Wunden. (Dtsch. med. Wchschr. 49. 1212—13. 1923. Märkisch-Friedland) FRANK.

H. W. Nicolai, *Ein Fall von Luminalvergiftung*. Vergiftungsfall nach Einnehmen von 3 g *Luminal*. Ausgang zur Heilung. (Klin. Wchschr. 2. 1891—92. 1923. Dresden, Stadtkrankenh.) FRANK.

Martin Schneider, *Zwei Fälle von Hemiplegie nach Leuchtgasvergiftung*. Klin. Bericht. (Klin. Wchschr. 2. 1890—91. 1923. Zittau, Stadtkrankenhaus.) FRANK.

## G. Analyse. Laboratorium.

Paul Knipping, *Registrierapparat zur automatischen Aufnahme von Ionisierungs- und anderen Kurven*. Der ausführlich beschriebene App. beruht auf folgendem Prinzip: Zugleich mit einer mit einem Film bespannten Registriertrommel schleift ein Stromabnehmer über einen kreisförmigen Widerstand, während der Galvanometerauschlag durch einen gespiegelten Lichtstrahl, der sich in der Richtung der Drehachse des Films bewegt, aufgezeichnet wird. (Ztschr. f. Instrumentenkunde 43. 241—56. 1923. Charlottenburg.) JUNG.

E. Schottländer, *Über regelmäßige Schätzungsfehler und die sie erzeugenden Faktoren*. Vf. erörtert die Schätzungsfehler bei der Ablesung von Skalen. (Ztschr. f. Instrumentenkunde 43. 265—74. 1923. Charlottenburg.) JUNG.

Adolf Thiessen, *Apparat zur Mikroultrafiltration*. Auf einem Trichtergefäß mit siebartig durchlochtem Filterplatte, die ein gewöhnliches Papierfilter u. darüber ein „Ultrafeinfilter“ von ZSIGMONDY trägt, steht das Vorrats- u. Druckgefäß. Es kann unter Druck filtriert werden. Benutzt zur Enteiweißung menschlichen Blutes. Herst.: Verkaufsvereinigung Göttinger Werkstätten. (Biochem. Ztschr. 140. 457—60. 1923. Göttingen, Univ.) WOLFF.

O. Wagner, *Ein neuer Mikrobombenofen*. Vf. beschreibt einen Mikrobombenofen, der im wesentlichen aus einem Messingblock mit Bohrungen für Thermometer u. Bombenröhrchen besteht. Zur Best. von S benutzt Vf. Filtrierröhrchen aus Quarz; zur Überführung des  $BaSO_4$  einen Heber, dessen einer Schenkel ein geringeres Lumen besitzt als der andere. Das Filtrierröhrchen wird bis zur Gewichtskonstanz in einem Messingblock erhitzt. Die App. werden von A. DAGATZ, Hamburg,

geliefert. (Ztschr. f. angew. Ch. 36. 494—95. 1923. Hamburg, Chem. Staatsinstitut.)  
JUNG.

**E. Liese**, *Destillationsaufsatz zur Wasserbestimmung mit Xylol*. Der Aufsatz ist ein nach unten verjüngtes, daselbst graduiertes Rohr mit einem seitlichen Überlauf, das in den Siedekolben taucht. Auf den weiteren Teil des Rohres wird der Rückflußkühler gesetzt. Das W. sammelt sich im graduierten Teil an, welches auch als Hahnbürette ausgebildet werden kann. Gegenüber dem Aufsatz von AUFHÄUSER (Ztschr. f. angew. Ch. 36. 197; C. 1923 II. 1137. D. R. P. 377057; C. 1923. IV. 706) hat er den Vorteil, einfacher u. durch das Fehlen des dünnen Heberohres weniger zerbrechlich zu sein, auch ist hier die Destillationsdauer kürzer, da im kurzen Steigrohr kaum Kondensatbildung eintritt. Hersteller: C. GERHARDT, Bonn. (Chem. Ztg 47. 438. 1923.)  
SZEGÖ.

**Kenneth K. Dodds**, *Einfaches Verfahren zur Bestimmung der scheinbaren Dichte*. Die scheinbare D. poröser Körper läßt sich aus dem Gewicht  $W_1$  in Luft, dem Gewicht  $W_2$  in W. u. dem Gewicht  $W_3$  des Körpers plus adsorbiertem W. in Luft nach der Formel  $D. = W_1 / (W_2 - W_3)$  bestimmen. Die Ergebnisse einiger Best. sind in 2 Tabellen zusammengestellt. (Chem. Metallurg. Engineering 29. 324—25. 1923.)  
JUNG.

**Robert Gladding Green**, *Die Oberflächenspannungswage. Apparat zur schnellen Messung der Oberflächenspannung*. Ein prakt. App. wird an mehreren Figuren beschrieben, beruhend auf der Feststellung des Tropfengewichtes. Für eine Unters. genügen weniger als 5 Tropfen. Der App. zeigt auf einer Skala nicht das direkte Gewicht an, sondern die daraus berechnete Oberflächenspannung in Dynen je cm. (Ind. and Engin. Chem. 15. 1024—25. 1923 Minneapolis [Minn.])  
GRIMME.

**B. Fortrat**, *Eine aräometrische Wage mit unmittelbarer Dichteablesung*. Der ähnlich der Briefwage konstruierte App. ist abgebildet u. theoret. erörtert. Bei Dichtebest. von festen Körpern wird das vom Körper verdrängte Wasservol. gegen den Körper aufgewogen; die Verdrängung selbst wird in einem besonderen Gefäß unternommen. (Journ. de Physique et le Radium [6]. 4. 268—71. 1923. Grenoble.) Br.

**Hermann Rohmann**, *Methode zur Messung der Größe von Schwebeteilchen*. Es wird der Radius von kugelförmigen Schwebeteilchen bestimmt, indem die Teilchen mittels einer Gasströmung durch ein zu ihr senkrecht stehendes elektr. Feld durchgeführt werden. Dabei werden sie an einer Stelle durch im Feld fliegende Ionen aufgeladen. Die geladenen Teilchen schlagen sich dann auf einer Abscheidungs- oder Elektrode an Stellen nieder, deren Entfernung vom Nullpunkt proportional  $1/a$  ist. Nach dieser Methode ist es möglich, Teilchen von verschiedener Größe getrennt aufzufangen. Messungen an Teilchen in der Größenordnung von  $10^{-4}$  cm von  $WO_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $ZnS$ ,  $BeO$  zeigten sehr gute Übereinstimmung mit nach anderen Methoden ermittelten Werten. (Ztschr. f. Physik 17. 253—65. 1923. Münster i. W., Physikal. Inst.)  
BECKER.

**H. Hartridge**, *Die Koinzidenzmethode für die Wellenlängenmessung von Absorptionsbanden*. Nach BRYAN u. BAKER (Optical Convention, S. 264 [1912]) ist die Koinzidenzmethode eine der genauesten Meßmethoden für scharf definierte Linientypen. Vf. hat nun gefunden, daß fast derselbe Genauigkeitsgrad bei koinzidierenden Linien erreichbar ist, die nicht scharf begrenzt sind, sondern verwischte Kanten aufweisen, wie die der Absorptions- oder Interferenzbanden. Bezüglich der Einzelheiten der Methode, der Konstruktion des *Reversionsspektroskops*, der Mikrometerteilung in Wellenlängen sei auf das Original verwiesen. Als Ausführungsbeispiel wird die Best. des %-Gehalts an CO in Blut durch Messung der Wellenlänge der  $\alpha$ -Absorptionsbande beschrieben. (Proc. Royal Soc. London, Serie A 102. 575—87. 1923.)  
K. WOLF.

**K. Jellinek und L. Winogradoff**, *Ersatz der jodometrischen Maßanalyse durch die Eisenchloridmaßanalyse*. (Ztschr. f. angew. Ch. 36. 440—43. — C. 1923. IV. 277.) ZICKERMANN.

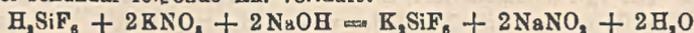
**C. H. Beasley**, *Eine neue Vorrichtung zur automatischen Korrektion von Druck und Temperatur eines Gasvolumen*. Die Wasserstandlinie eines Gas calorimeters wird durch eine Schwimmervorr. konstant gehalten. (Gas Journ. 164. 49. 1923.) RASSFELD.

**Enrique Hauser**, *Die Analyse der verbrennbaren Gase*. Zusammenfassende Übersicht über die physikal., physikal.-chem. u. chem. gasanalyt. Methoden. Zum Schlusse wird gezeigt, wie geeignete Kombination der verschiedenen Gruppen von Arbeitsmethoden die vollständige Analyse komplizierter Gemische ermöglicht. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 1141—1232. 1923. [1922.\*]) SPIEGEL.

#### Elemente und anorganische Verbindungen.

**C. Mayr und J. Peyfuß**, *Maßanalytische Bestimmung von schwefliger Säure und Thioschwefelsäure durch Oxydation mit Brom in statu nascendi*. Zur titrimetr. Best. von  $\text{SO}_2$  u.  $\text{S}_2\text{O}_3$  nebeneinander wird das Gemisch mit J u. andererseits mit Bromat-Bromid titriert. Es werden verschiedene Mengen J u. Br verbraucht, aus denen  $\text{H}_2\text{SO}_3$  u.  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$  berechnet werden. Dithionsäure wird bei den Versuchsbedingungen nicht gebildet. Die Ursache der fehlerhaften Resultate bei der jodometr. Best. von  $\text{SO}_2$  ist der Luftsauerstoff, der bei beiden Bestst. vollkommen ausgeschaltet werden muß. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 127. 123—36. 1923. Liesing bei Wien.) JUNG.

**Paul H. M. P. Brinton, Landon A. Sarver und Arthur E. Stoppel**, *Die Titration von Flußsäure und Kieselflußsäure in Mischungen mit geringem Gehalte an Kieselflußsäure*. Man titriert gemäß dem Vorschlage SCOTTs zunächst nach Zusatz von reichlich  $\text{KNO}_3$  unter Eiskühlung mit  $\text{NaOH}$  gegen Phenolphthalein, die  $\text{HF}$ , wobei sekundär folgende Rk. verläuft:



alsdann erhitzt man auf  $80^\circ$  u. titriert weiter bis zur kräftigen Rotfärbung gemäß der Gleichung:  $\text{K}_2\text{SiF}_6 + 4\text{NaOH} = 4\text{NaF} + 2\text{NF} + \text{Si}(\text{OH})_4$ . Vorbedingung für genaue Werte ist vollkommene Freiheit der Lauge an  $\text{SiO}_2$ , so daß man vorher eine  $\text{SiO}_2$ -Best. anstellen muß. Das Ergebnis der k. Titration multipliziert man mit 2,393 u. zieht von der gefundenen  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  ab, bezw. mit 1,991 u. addiert zu der gefundenen  $\text{HF}$ . (Ind. and Engin Chem. 15. 1080—81. 1923. Minneapolis [Minn.]) GR.

**P. Wenger und M. Patry**, *Beitrag zum Studium der Trennung der Alkalimetalle*. Zur Trennung von Na, K, Rb, Cs versetzt man die Lsg. der Chloride mit  $\text{PtCl}_4$ . Durch Waschen des Nd. mit 80%ig. A. wird Na, durch Waschen mit 20%ig. A. wird K gelöst. Eine Trennung von Rb u. Cs auf Grund verschiedener Löslichkeit in W., A., Methyl- oder Amylalkohol ist nicht möglich. Es soll versucht werden, mit Hilfe der Cobaltinitrite zu einer Trennung zu kommen. — Aus Lsgg. von  $\text{KNO}_3$  u.  $\text{Na}_2\text{Co}(\text{NO}_2)_6$  fällt  $\text{K}_2\text{NaCo}(\text{NO}_2)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Die Analyse ergibt 13% Co. Aus  $\text{Co}(\text{NO}_2)_3$  u.  $\text{KNO}_3$  fällt ein Nd. mit 16,6% Co, dessen genaue Formel noch nicht festgestellt werden konnte. 100 g W. lösen bei  $0^\circ$ ,  $20^\circ$ ,  $50^\circ$  u.  $80^\circ$  0,0421 bezw. 0,0929, 0,5077 u. 1,3056 g  $\text{K}_2\text{NaCo}(\text{NO}_2)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . 100 g A. lösen bei  $20^\circ$  bezw.  $50^\circ$  0,0053 bezw. 0,0349 g  $\text{K}_2\text{NaCo}(\text{NO}_2)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [5] 5. Suppl. 92—94. 1923. Genf, Univ.) HERTER.

**V. Weinod**, *Praktische Verfahren zur Bestimmung von Blei in Erzen, Schlacken, Legierungen usw*. In reichem Bleiglanz wird Pb in essigsaurer Lsg. titriert, die erhalten wird durch Lösen in sd.  $\text{HCl}$ , Abrauchen der  $\text{HCl}$  unter Zusatz von etwas  $\text{KMnO}_4$ , Neutralisieren der verd. Lsg. mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  u. Ansäuern. Am schnellsten ist Titrieren mit  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (Tüpfeln mit  $\text{AgNO}_3$ , Gelbfärbung durch  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ , be-

hoben); genauer Zugabe von überschüssigem  $K_2CrO_4$  u. Rücktitrieren in  $H_2SO_4$ -Lsg. mit  $FeSO_4$  auf Grün (Tüpfeln mit  $K_3Fe(CN)_6$ ). — Auf arme Erze u. Schlacken sind dieselben Verff. anwendbar nach Fällen von PbS. Meist benutzt wird das schnellere Verf., mit  $H_2SO_4 + HNO_3$  einzudampfen, die verd. k. Lsg. zu kochen, aus dem Nd.  $PbSO_4$  in  $NH_4C_2H_3O_2$  zu lösen u. mit  $NH_4$ -Molybdat zu titrieren (Tanninindicator). — Spuren von Pb in *Metallen* (z. B. Zn) werden in der stark verd.  $HNO_3$ -Lsg. (1% Pb) durch  $H_2S$ -W. colorimetr. bestimmt. Die klare Fl. darf nicht stehen bleiben. — Weißlagermetalle u. andere *Legierungen* löst man in  $HNO_3$ , filtriert von  $SnO_2$  u.  $Sb_2O_3$ , kocht mit  $(NH_4)_2S_2O_8$ , scheidet  $PbO_2$  durch  $H_2SO_4$  ab, digeriert mit W. u. KJ, fügt Stärkelsg. u. verd.  $HCl$  zu u. titriert mit  $Na_2S_2O_3$  auf Schwachgelb. Die anodische Fällung mit Drehelektrode ist wohl das genaueste Schnellverf. Titrieren mit Molybdat ist von sehr zweifelhafter Genauigkeit. — Aus der Lsg. von reinem Bleiglanz in  $HCl$  scheidet man auch Pb durch Zn ab u. schm. in Leuchtgas. (Metall Ind. [London] 22. 340—1. 1923.) PETERS.

N. Howell Farman, *Die Trennung des Zinns von anderen Metallen. Einschließung seiner Bestimmung nach der Fällung mit Cupferron*. Sn läßt sich nach Verss. des Vfs. gut nach der Vorschrift von Mc CAY mit Cupferron fällen. Nach der Ausfällung läßt man unter öfterem Umrühren 30—45 Min. stehen, wobei der Nd. aus der weißen emulsionsartigen Form in eine gelbe feste u. l. zerreibbare übergeht. Auswaschen mit k. W., trocknen in gewogenem Tiegel, glühen u. wägen als  $SnO_2$ . Zur *Trennung von Sn von Zn und Fe* fällt man in gleicher Weise, das mit ausgefallene Fe wird aus dem Glührückstand in gewohnter Weise herausgel., das Zn im Filtrat als Ammoniumphosphatdoppelsalz gefällt u. als Pyrophosphat gewogen. Mn, Co u. Ni fallen bei der Mc Cayschen Methode nicht mit aus. (Ind. and Engin. Chem. 15. 1071—73. 1923. Princeton [N. J.]) GRIMME.

Ludwig Moser, *Die Bestimmung und die Trennung seltenerer Metalle von anderen Metallen*. 3. Mitteilung. *Die Trennung des Urans vom Titan, Eisen und Aluminium*. (II. vgl. Monatshefte f. Chemie 43 679; C. 1923. IV. 79.) Die Trennung von U u. Ti gelingt auf Grund der verschiedenen Basizität (vgl. die I. Mitt.). Trennung von U u. Ti. Best. der Summe der Oxyde durch Fällen mit  $NH_3$ . Die Oxyde werden durch Schmelzen mit  $K_2CO_3$ - $Na_2CO_3$ -Gemisch aufgeschlossen, in verd.  $HCl$  gel., die Lsg. mit  $NaOH$  neutralisiert u. mit 20 ccm  $HCl$  (1:10) versetzt. Nach einigen Min. gibt man 1,5 g  $KBrO_3$  u. 0,5 g  $K_2SO_4$  zu u. bestimmt das ausfallende  $TiO_2 \cdot aq$ , wie in der I. Mitt. angegeben. U erhält man aus der Differenz oder durch Fällen mit  $NH_3$  als  $(NH_4)_2UO_7$ , das durch Glühen in  $U_3O_8$  übergeführt wird. — Trennung von U, Ti u. Al. Best. der Oxyde wie oben, ebenso Aufschluß u. Abscheidung des  $TiO_2$ . Das Filtrat, das U u. Al enthält, wird mit 2-n.  $(NH_4)_2CO_3$  im 2- bis 3-fachen Überschuß versetzt, wodurch  $(NH_4)_2UO_7(CO_3)_2$  in Lsg. geht u.  $Al(OH)_3$  ausfällt. Da dies stets U-Salz adsorbiert, ist doppelte Fällung notwendig. U berechnet sich aus der Differenz oder man vertreibt  $CO_2$  durch Kochen mit  $HCl$  u. fällt mit  $NH_3$ . Bei Anwendung gesätt. Lsg. von  $(NH_4)_2CO_3$  bleibt beträchtlich Al in Lsg., bei 2-n.  $(NH_4)_2CO_3$  im  $2\frac{1}{2}$ -fachen Überschuß nur Spuren. — Trennung von U, Ti, Fe u. Al. Best. der Oxyde u. Aufschluß wie oben. Neutralisieren der Lsg. mit  $NH_3$ , Zusatz von 2-n.  $(NH_4)_2CO_3$  im 2- bis 3-fachen Überschuß. U bleibt in Lsg. u. wird bestimmt wie oben. Der Nd., der Ti, Fe u. Al enthält, wird vom Filter in verd.  $H_2SO_4$  (1:10) gel. u. weiter behandelt, wie in der II. Mitt. angegeben. (Monatshefte f. Chemie 44. 91—95 1923. Wien, Techn. Hochsch.) HERTEB.

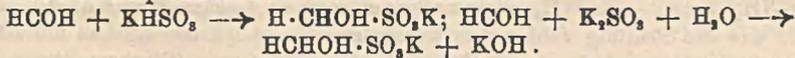
J. Stiny, *Darstellung von Analysenergebnissen mittels der Summenlinie*. Stellt man die Ergebnisse von Gesteinsanalysen mit Hilfe der Summenlinie dar, so erhält man für jede Gesteinsfamilie ein mehr oder minder charakterist. Diagramm. Da es einen klaren Überblick bietet, empfiehlt sich seine Anwendung für Lehrzwecke. Für die Einreihung eines neu untersuchten Gesteins unter die aufgestellten Fami-

lien kann es nur mit Vorsicht herangezogen werden, da sich die Linien zuweilen schneiden u. eng aneinander drängen. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1923. 392 bis 393.)

HERTER.

## Organische Substanzen.

**J. Estalella, Einwirkung der Aldehyde auf Gemische von Sulfit und Bisulfit.** Ein saures Gemisch von Sulfit u. Bisulfit wird nach Zusatz von Formol u. Phenolphthalein mehr oder weniger rasch rot. Vf untersucht, wovon dieses Phänomen abhängt. Durchrühren ist ohne Einfluß, wenn die Lsgg. von vornherein homogen gemischt sind; höhere Temp. beschleunigt die Rotfärbung; Vermehrung des Bisulfits verlangsamt das Eintreten der Rötung, Vermehrung des Formols beschleunigt sie. Die sich abspielenden Rkk. sind voraussichtlich:



Erhöht man die Konz. des Bisulfits stark, so treten Komplikationen auf, indem die Rötung wieder verschwindet, hauptsächlich durch den  $\text{CO}_2$ -Gehalt des Lösungsm. bedingt. Das erinnert an das Verschwinden der Rötung bei der *Best. der flüchtigen Säuren im Wein* nach MATHIEU; denn der Wein enthält ebenfalls  $\text{CO}_2$ . Die übliche Best. der flüchtigen Säuren umfaßt also wahrscheinlich nicht alle  $\text{CO}_2$ , sondern nach Abzug der  $\text{SO}_2$  nur die organ. flüchtigen Säuren. (Anales soc. española Fis. Quim. 20. 437—40. 1922. Villafranca des Panades.) W. A. ROTH.

**S. Palkin, Eine Methode zur Bestimmung von Toluidin.** 0,5—1 g der Probe werden w. in n. HCl gel. Auf 1 g Toluidin werden ca. 10 ccm benötigt. Zugabe von 100 ccm gesätt. NaCl-Lsg. auf je 10 ccm Lsg., auskristallisieren lassen. Krystalle absaugen u. mit NaCl-Lsg. auswaschen. Filter + Nd. in Becherglas mit h. W. gel., übersättigen mit  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{NH}_3$  gegen Methylrot. 5 Min. stehen lassen, absaugen u. mit W. nachwaschen.  $\text{NH}_3$  zurücktitrieren gegen Methylrot mit  $\frac{1}{10}$ -n. HCl. 1 ccm verbrauchte  $\text{NH}_3$ -Lsg. = 0,0106 g Toluidin. (Ind. and Engin. Chem. 15. 1045. 1923. Washington [DC.]) GRIMME.

**Baoul Gros, Über die Methoden zur Bestimmung des Formaldehyds mittels Oxydation.** Vf. untersucht die bekannteren Oxydationsmethoden u. kommt zu dem Schluß, daß sie ungenau seien, weil sich die Oxydation an der im Laufe der Best. gebildeten Ameisensäure vollzieht. Die Vorschrift des Codex ist besonders fehlerhaft. Die Best. mit dem Reagens von BOUGAULT (vgl. Journ. Pharm. et Chim. [7] 16. 33; C. 1917. II. 489) ist im Prinzip dieselbe wie die von ROMIJN, doch langwieriger. Die Romijnsche Methode ist einfach, doch kann die Ggw. von Aceton Fehler verursachen. — Vf. wendet zur Best. von Formaldehyd seine Methode (Journ. Pharm. et Chim. [7] 26. 5. [1922]) an. Die Formollsg. wird mit dem doppelt konz. Nesslerischen Reagens vermischt u. reine NaOH-Lsg. zugesetzt. Die Rk. ist in 10 Min. beendet. Nach Ansäuern mit HCl wird  $\frac{1}{10}$ -n. J-Lsg. zugefügt (es darf kein Hg-Nd. zurückbleiben!) u. mit  $\frac{1}{10}$ -n. Na-Hyposulfitlsg. titriert. — Als Kontrollmittel wird für  $\text{CH}_2\text{O}$ -Bestat. die Disulfitverb.  $\text{SO}_2\text{NaH} \cdot \text{CH}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$  empfohlen. Aldehyd u. Sulfit werden getrennt oxydiert; erst das Sulfit mit J in Ggw. von  $\text{KHCO}_3$ , nach Neutralisation der letzteren der Aldehyd durch obige Methode. — Die Methode vom Vf. hat den Vorteil, daß die Ggw. von Aceton, sowie von Ameisensäure vermieden ist. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 26. 415—25. 1922.) SO.

**H. K. Barrenscheen, Über eine Reaktion des Harnstoffs mit p-Dimethylaminobenzaldehyd. II.** (I. vgl. BARRENSCHEEN u. WELTMANN, Biochem. Ztschr. 131. 591; C. 1923. IV. 388) Die früher beschriebene Farbrk. des Harnstoffs beruht sicher auf einem Kondensationsprod. desselben mit dem genannten Aldehyd. *p*-Dimethylaminobenzylidenmonoureid,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ , durch Eintragen des gepulverten Aldehyds (1 Mol.) in geschm. Harnstoff (2 Mol.). Gelbgrüne Na-

deln, l. in A., Aceton, wl. in Chlf., unl. in Ä., in k. W. wl., leichter in h. W. mit hellgelber Farbe. F. 188—190°. Auf Säuresatz sofort tieforange. Chlorhydrat; Orangerote Nadeln, F. 196—201°, die sich hydrolyt. sehr leicht spalten. L. in A. u. Aceton, unl. in Chlf. u. Ä. Sulfat; orangefarbene Krystalle; F. unscharf unter Zers. — *p*-Dimethylaminobenzylidenmonomethylureidnstrat,  $N(CH_3)_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot CO \cdot NH(CH_3) \cdot HNO_3$ , aus Monomethylharnstoff u. dem Aldehyd in verd.  $HNO_3$ . Orangefarbene Krystalle; F. 165—169° (Zers.). — *p*-Dimethylaminobenzylidenmonophenylureidchlorhydrat,  $N(CH_3)_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot CO \cdot NH(C_6H_5) \cdot HCl$ . Orangefarbene Krystalle, F. 206°. Entsprechendes Thioureat aus Thioharnstoff u. dem Aldehyd nicht analysieren erhalten. Alle orangeroten Salze lassen in starker Verd. noch deutliche Gelbgrünfärbung erkennen. — Vers., die Rk. zum einfachen Nachweis der Gruppe  $-CO \cdot NH_2$  bzw.  $-CS \cdot NH_2$  heranziehen zu können, geben kein eindeutiges Resultat, wie die Prüfung zahlreicher Verb. erwies. Auch der Ausbau der Rk. zu einer quantitativen colorimetr. Rk. ist noch nicht gelungen. (Biochem. Ztschr. 140. 426—34. 1923. Wien, Univ.) WOLFF.

#### Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

**Hermann Brunswik**, *Die Grenzen der mikrochemischen Methodik in der Biologie*. Die Grenzen für zellmikrochem. Nachweis sind gegeben einmal durch Eindeutigkeit der benutzten Rk., zweitens durch deren Empfindlichkeit (Erfassungsgrenze), die angegeben wird in  $\gamma$  ( $= \frac{1}{1000}$  mg) für die kleinste Substanzmenge, mit der die Rk. noch eben sicher gelingt. Dabei ist noch die prakt. Empfindlichkeit (Menge, in der sich die Substanz in 1 cbmm nachweisen läßt) von der theoret. Empfindlichkeit (Gewicht eines einzigen charakterist. Krystals von  $1 \mu$  Seitenlänge) zu unterscheiden. Vf. berechnet die Empfindlichkeitsgrenzen für einige, zum Teil besonders empfindliche Mikrokk. — Cl' u. Ag', desgleichen als „Photochlorid“,  $CH_3O$  u. dessen erste Assimilationsprodd., Cholesterin in Plasmahaut, Eiweißkörper — mit dem Ergebnis, daß danach die gesuchten Nachweise überhaupt unmöglich oder den biol. Rk., z. B. für Ag' in oligodynam. wirksamem W., weit unterlegen sind. Die mikrochem. Methode, für welche eine weitere Vervollkommnung durch Verbesserung der mkr. App. nicht zu erwarten ist, ist wertvoll für Nachweis des V. u. der Lokalisation von Reserve- u. Geruchstoffen, Se- u. Exkreten der Zelle, nicht aber für Entscheidung biol. Fragen. (Naturwissenschaften 11. 881—85. 1923. Berlin-Dahlem.) SPIEGEL.

**H. Stendel**, *Gewichtsanalytische Versuche an mikroskopischen Objekten*. Da man aus dem Gehalt der gewaschenen u. entfetteten Spermaköpfe an  $H_3PO_4$  den Nucleinsäuregehalt bestimmen kann, so muß man auch den Gehalt des einzelnen Spermakopfes an Nucleinsäure berechnen können, falls es gelingt, das Gewicht eines einzelnen Spermatozoons mit einiger Sicherheit zu bestimmen. Vf. errechnet dasselbe zu  $0,53 \cdot 10^{-11}$  mg, indem er das Gewicht der in 10 ccm einer homogenen Aufschwemmung enthaltenen Spermaköpfe pyknometr. ermittelte u. die Zahl der in dieser Lsg. enthaltenen Spermien nach succesiver Verd. in einer Thoma-Zeßschen Kammer auszählte. Fällt man in einer Lsg. von bekannter Spermienzahl die Nucleinsäure mit Essigsäure aus, wäscht mit A. u. Ä. u. bestimmt den  $H_3PO_4$ -Gehalt des Trockenrückstandes, so kann man den Nucleinsäuregehalt eines Spermatozoons berechnen. Dieser ergab sich zu  $0,12 \cdot 10^{-14}$  g, während das Trockengewicht  $0,29 \cdot 10^{-14}$  g betrug. Für die Heringseier ergab sich bei direkter Wägung auf der Kuhlmannschen Mikrowage ein Durchschnittsgewicht bei 4,419 mg von 10 Stück mit 22,29% Trockensubstanz. Da das Gewicht eines H-Atoms zu  $1,62 \cdot 10^{-24}$ , das eines Elektrons zu  $9,00 \cdot 10^{-28}$  festgestellt wurde, bleibt noch ein Spielraum von etwa 10 Potenzen zwischen diesen Werten u. dem Gewicht eines Spermatozoons. (Ztschr. f. physiol. Ch. 130. 136—43. 1923. Berlin, Univ.) GU.

**S. Kostytschew, Über die Bestimmung des Proteinstickstoffs nach Stutzer.** Die Methode von STUTZER zur Protein-N-Best. (Journ. f. Landw. 29. 473 [1881]) liefert unrichtige Werte, besonders weil das zur Fällung verwendete Reagens — alkob.  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  — auch die Verbb. fällt, welche nach KOSTYTSCHEW u. BRILLIANT (Ztschr. f. physiol. Ch. 127. 224; C. 1923. III. 318) entstehen, wenn Aminosäuren u. Zucker in wss. Lsg. aufeinander einwirken. (Ztschr. f. physiol. Ch. 130. 34—38. 1923. Petersburg, Univ.)

GUGGENHEIM.

**P. Rona und H. Kleinmann, Eine Methode zur nephelometrischen Bestimmung kleinster Eiweißmengen.** (Vgl. Biochem. Ztschr. 137. 157; C. 1923. IV. 83.) Man erhält eine für nephelometr. Zwecke hervorragend geeignete Trübungsrk., wenn man menschliches Blutserum mit Sulfosalicylsäure derart fällt, daß nicht ein flockiger Nd., sondern eine völlig homogene u. stabile Trübung auftritt; dies wird erreicht, wenn nach positiver Aufladung der Eiweißteilchen durch sehr starken Säurezusatz die Ausfällung durch einen äußerst großen Sulfosalicylsäureüberschuß erzwungen wird. Die für alle Vers. geeigneten Reaktionsbedingungen sind: 5 ccm Eiweißlg. (Verdd. menschlichen Blutserums mit physiol.  $\text{NaCl}$ -Lsg. im Verhältnis 1 : 50 bis 1 : 500), 5 ccm 25%ig.  $\text{HCl}$ , 8 ccm 20%ig. wss. Lsg. von sulfosalicylsaurem Na, Auffüllen mit dest. W. auf 20 ccm. Es sind exakte Eiweißbest. in wenigen Min. möglich u. lange Reihenvers. ausführbar. Die Trübung ist proportional der Konz., umgekehrt proportional der Höhe der Tyndallkegel. Die Grenzen der Methode liegen bei den absol. Mengen von 6,0 bis 0,6 mg Eiweiß, die untere Grenze also bei einer 0,03%ig. Eiweißlg. Mittels der Mikronephelometrie sind auch noch Mengen von 0,06 mg Eiweiß exakt meßbar. Durchschnittlicher Fehler 0,3%, wahrscheinlicher Fehler 0,2%. (Biochem. Ztschr. 140. 461—77. 1923. Berlin, Charité.)

WOLFF.

**Paul E. Howe, Die Bestimmung des Fibrinogens durch Fällung mit Natriumsulfat in Vergleich zu der Fällung des Fibrins durch die Zufügung von Calciumchlorid.** Die Best. nach CULLEN u. VAN SLYKE (Journ. Biol. Chem. 41. 587; C. 1920. IV. 163), modifiziert durch Verwendung geringerer Mengen Plasma, größere Verd. bei der Gerinnung u. N-Best. in einem Teile des Filtrats, wurde verglichen mit der Fällung von Fibrinogen durch 10,6%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  bei 37°, in einigen Fällen auch mit den Verf. von GRAM (Journ. Biol. Chem. 49. 279; C. 1922. IV. 15) u. von FOSTER u. WHIPPLE (Amer. Journ. Physiol. 58. 393; C. 1923. II. 1099). Die beiden letzten Methoden kommen kombiniert in Betracht, wenn das Fibrin für sich bestimmt werden soll. Die erste hat vor der Fällung mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  den Vorzug, daß sie bei gewöhnlicher Temp. zu arbeiten gestattet. Im übrigen können alle 4 Methoden gleichmäßig benutzt werden. Mit etwa gleichem Erfolge wie 10,6%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  können Verwendung finden:  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  1-molar;  $\text{MgSO}_4$  1,25-molar; Mischung von  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  u.  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (1:2) 0,9-molar bzgl.  $\text{PO}_4$ ; ähnliche Mischung der K-Phosphate 1,125-molar;  $\text{NaCl}$  3,75-molar. Die Konz. des  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (ca 0,75-molar) bringt die Fällungsgrenze des Fibrinogens denen der anderen Bluteiweißstoffe nahe. (Vgl. nachst. Ref.) (Journ. Biol. Chem. 57. 235—40. 1923. Princeton [N. J.], ROCKEFELLER Inst. f. med. res.)

SPIEGEL.

**Paul E. Howe, Die relative Fällungsfähigkeit gewisser Salze bei ihrer Anwendung für Blutserum oder Plasma und der Einfluß des Kations bei der Fällung von Eiweißstoffen.** Der wesentliche Inhalt ist bereits nach vorläufiger Mitteilung (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 20. 91; C. 1923. III. 504) berichtet. (Journ. Biol. Chem. 57. 241—54. 1923. Princeton [N. J.], Rockefeller Inst. f. med. res.) Sp.

**Ernst Christoph Meyer, Eine Methode zur Bestimmung der Gallensäuren im Duodenalsaft.** Die Methode beruht auf der Best. der Oberflächenpannung mit dem Traubeschen Stalagmometer. Alle Methoden, welche den Salzgehalt u. die [H] nicht berücksichtigen oder welche mit zu konz. Duodenalsäften arbeiten,

führen zu falschen oder ungenauen Ergebnissen. Der nüchtern gewonnene, nicht durch Magensaft verunreinigte, klare, nicht filtrierte Duodenalsaft wird bei der gewöhnlich vorhandenen, schwach alkal. Rk. zunächst auf ca. das 50-fache verd., dann mit 1—2 Tropfen ca. 15%ig. HCl deutlich kongosauer gemacht u. seine Tropfenzahl bestimmt. Übersteigt diese 135 Normaltropfen, so wird auf das 75 bis 100 fache verd., bezw. werden weniger starke Verdd. genommen, so daß die Tropfenzahl 105—135 beträgt. Man liest dann aus einer Kurve den Inhalt an *Na-Glykocholat* ab u. multipliziert mit der Verd.-Zahl. *Na-Taurocholat* zeigt im Prinzip das gleiche Verh. wie das Glykocholat. (Biochem. Ztschr. 140. 356—67. 1923. Greifswald, Univ.)

WOLFF.

Otto Fürth, Josepha Urbach und Paul Wermer, *Über ein jodometrisches Bestimmungsverfahren der Harnsäure im Harn*. Unter Benutzung des Verf. zur Abscheidung der Harnsäure von COHEN-TERVAERT (Archives néerland. d. Physiol. de l'homme et des animaux 2. 337 [1918]) u. der titimetr. Best. von KREIDL (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien 102. IIb. 93 [1893]) unter Einhaltung bestimmter Bedingungen wurde folgendes Verf. ausgearbeitet: 5 cem frisch gelassener, mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  alkal. gemachter Harn werden in einem Zentrifugierglas von ca. 50 cem mit zapfenförmigem Fortsatz von 2,5 cm Länge u. ca. 7 mm Weite mit 5 cem 30%ig.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg. versetzt u. nach 2 Stdn. 5 Min. lang zentrifugiert; nach sorgfältigem Abgießen oder Abpipettieren der Fl. werden 5 cem 10%ig.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lsg. dem Bodensatz zugegeben, dieser aufgerührt u. wieder 6—7 Min. zentrifugiert, die überstehende Lsg. abgegossen, der Nd. mit 50 cem  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH gel., die Lsg. in einem Kölbchen (ca. 300 cem) mit 20 cem  $\frac{1}{100}$ -n. J-Lsg. u. sofort mit 70 cem  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzt, dann nach Zugabe von Stärkekleister mit  $\frac{1}{100}$ -n.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. zurücktitriert. 1 cem entspricht 0,00177 g Harnsäure. Die Brauchbarkeit des Verf. wurde durch Vergleich mit dem colorimetr. Verf. mittels Phosphorwolframsäure sowie mit den Verf. von HOPKINS-WÖRNER u. FOLIN-SCHAFFER erwiesen. (Biochem. Ztschr. 141. 236—47. 1923. Wien, Univ.)

SPIEGEL.

Yandell Henderson und Howard W. Haggard, *Über die Bestimmung des schädlichen Raums der Atmungswege mit Hilfe von Ätherdämpfen*. Zur Berechnung der schädlichen Werte für den Raum wird angenommen, daß die Absorption von Ä. aus der Alveolarluft eine vollständige ist, d. h. daß aller Ä., der sich in der gemischten Expirationsluft findet (etwa  $\frac{1}{8}$  der eingeatmeten Konz.), aus derjenigen Luft stammt, die nur bis zu dem schädlichen Raum gelangt war. Die unter dieser Voraussetzung für den schädlichen Raum gefundenen Werte sind nur wenig zu hoch. Die Äthermethode ergibt in der Hauptsache die gleichen Resultate wie die Verwendung der alveolaren Spannungsbest. der  $\text{CO}_2$  (HALDANE u. PRIESTLEY, Journ. of Physiol. 32. 240; C. 1905. I. 1661). (Ztschr. f. physiol. Ch. 130. 126—35. 1923. New Haven, YALE-UNIV.)

GUGGENHEIM.

Helmut Maiweg† und Fritz Eichholtz, *Über die Meistagminreaktion*. Die Kompaßmethode (EICHHOLTZ, Biochem. Ztschr. 128. 310; C. 1922. I. 1384) erfaßt die Oberflächenveränderungen einer Serumlg. viel schärfer als das Stalagmometer. Sie gibt keine Stütze für die Meistagminrk. bei Typhus u. Lues u. ist unempfindlicher als die MEINICKE-Rk. (Biochem. Ztschr. 140. 555—59. 1923. Rostock, Univ.)

WOLFF.

J. Markoff, *Über die Entfärbung von Athereextrakten*. Zur vollständigen Entfärbung der Extrakte aus Faeces von Haustieren, namentlich Schweinen, benutzt Vf. Phosphorwolframsäure. Man darf dann aber nicht mit Ä. extrahieren, da diese Säure in Ä. l. ist, sondern benutzt Bzn. oder PAe. vom Kp. 55—70°. Man dest. daher den Ä. der ersten Extraktion ab, trocknet den Rückstand, löst ihn in 100—150 cem PAe. bei 40—45°, fügt 80—150 cem 5%ig. Na-Phosphorwolframat u. 3—4 Tropfen Methylorange hinzu u. säuert dann mit HCl an. Nach kräftigem

Schütteln bei 40—45° setzen sich die Farbstoffe, die hauptsächlich aus Hämoglobin sowie Chlorophyll u. deren Derivv. bestehen, als braune Flocken ab. (C. r. soc. de biologie 89. 113—15. Belgrad.) WOLFF.

Goro Sato, *Vergleichende Untersuchungen mit Meinickes Trübungreaktion, den Flockungsreaktionen und der Wassermanschen Reaktion bei Tierseren*. Die Wa.Rk., die Flockungsrk. von SACHS-GEORGI (Brutschrankmethode) u. von MEINICKE (3. Modifikation), sowie MEINICKES Trübungsrk. verliefen bei den untersuchten Seren von Schweinen, Pferden, Hammeln, Ziegen u. Kaninchen in der Regel nicht parallel; nur bei den Meerschweinchenseren fand sich bei allen Rkk. meist eine negative, bei den Rinderseren meist eine positive Rk. Bei Verwendung akt. Sera war der Unterschied zwischen den einzelnen Rkk. vielfach stärker. Im Gegensatz zu den Flockungsrk. u. besonders zu der Wa.Rk. verlief die Trübungsrk. bei Schweine- u. Kaninchenseren fast immer negativ. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 100. 366—79. 1923. Berlin) BORINSKI.

Anthony George Maldon Michell, Melbourne, *Bestimmung der Viscosität*. (A. P. 1398878 vom 29/1. 1918, ausg. 29/11. 1921. — C. 1923. II. 443.) KÜHLING.

Horace N. Packard, Milwaukee, V. St. A., *Messen des Heizwertes brennbarer Gase und Flüssigkeiten*. (D. R. P. 384270 Kl. 42i vom 28/4. 1921, ausg. 31/10. 1923. A. Prior. 28/1. 1921. — C. 1922. IV. 221.) KÜHLING.

Aktiebolaget Ingeniörsfirma Fritz Egnell, Stockholm, *Analyse von Gasgemischen*. Mit einer Anzahl von gaserzeugenden Anlagen, z. B. Feuerungen, sind eine gleiche Anzahl von gasanalyt. Vorr. zur Best. eines Bestandteiles der Gasgemische, z. B. CO<sub>2</sub>, verbunden. Von den zu diesen Vorr. führenden Leitungen führen Abzweigungen zu Mehrweghähnen, durch welche Gasproben zu einer oder mehreren weiteren gasanalyt. Vorr. gelangen, welche zur Unters. der von mehreren bezw. sämtlichen Anlagen erzeugten Gase auf einen weiteren Bestandteil, O<sub>2</sub> oder CO, bestimmt sind. Um gegenseitige Beeinflussung der Gasströme durch die Saugwrkg. der analyt. Vorr. zu vermeiden, sind in den Leitungen Wasserverschlüsse vorgesehen. (Oe. P. 84748 vom 14/11. 1916, ausg. 11/7. 1921. D. Prior. 31/12. 1915.) KÜHLING.

Carl Johan Gunnar Malmberg, Surabammar, und Johan Gunnar Holmström, Saltsjö-Storängen, Schweden, *Schnelle Bestimmung des Kohlenstoffgehalts bei Eisen und Stahl*. Das Probestück wird dem Einfluß eines Magnetfeldes ausgesetzt, welches alsdann zwischen zwei Werten geändert wird, wobei der Unterschied in der magnet. Induktion bei diesen beiden Werten der Feldstärke gemessen wird u. ein Maß für den C-Gehalt des Probestückes bildet. Am besten verfährt man hierbei in der Weise, daß das Probestück, ehe der Unterschied in der magnet. Induktion gemessen wird, einer wiederholten Magnetisierung u. Entmagnetisierung zwischen den beiden gewählten Feldwerten ausgesetzt wird, da der Unterschied zwischen den beiden erzeugten Induktionsströmen erst nach einer größeren Anzahl von solchen Magnetisierungen u. Entmagnetisierungen konstant wird. — Das Verf. beruht auf der bekannten Tatsache, daß durch die im Fe vorkommenden Verunreinigungen, besonders durch C, die mechan., magnet. u. elektr. Eigenschaften des Fe verändert werden. (D. R. P. 380445 Kl. 18c vom 13/3. 1921, ausg. 7/9. 1923. Schwed. Prior. 22/12. 1917.) OELKER.

## H. Angewandte Chemie.

### I. Allgemeine chemische Technologie.

P. H. Kollwryn, *Ein praktischer Sperrhahn*. Die Einrichtung ergibt sich VI. 1.

zwanglos aus der Figur des Originals. (Ind. and Engin. Chem. 15. 1038. 1923. Martinez [Cal.] GRIMME.

H. S. Davis und Mary D. Davis, *Anwendung von Dampfdruckbestimmungen*. Ein prakt. App. wird an einer Figur beschrieben u. die Brauchbarkeit der Dampfdruckbest. zur Betriebskontrolle in der Leuchtölherst. u. bei der Verarbeitung von Naturgas auf fl Brennstoffe an Beispielen dargelegt. (Ind. and Engin. Chem. 15. 1075—77. 1923. Cambridge [Mass.]) GRIMME.

R. Geipert, *Die Messung des Wasserdampfes durch Blenden*. Vf. beschreibt eine Blende zur Dampfmessung u. eine Anordnung zur Best. des Ausflußfaktors u. gibt eine Zahlentafel über den Dampfdurchgang durch Blenden. Die Dampfmessung durch enge Blenden darf als recht genau bezeichnet werden. (Ztschr. f. angew. Ch. 36. 492—94 1923.) JUNG.

E. Berl und O. Schmidt, *Über die Anreicherung und Reindarstellung von Gasbestandteilen aus Gasgemischen mittels großoberflächiger Körper*. Es wurde nachgewiesen, daß man bei geeigneter Arbeitsweise aus Gasgemischen die einzelnen sie zusammensetzenden Bestandteile in annähernd reinem Zustande erhalten kann, indem die größere oder kleinere Adsorptionsintensität des Adsorbens gegenüber dem jeweiligen Gasbestandteil benutzt wird. Man kann die Wrkg. des Adsorbens dahin zusammenfassen, daß jener Gasbestandteil am stärksten adsorbiert wird, der seinem Kondensationspunkte am nächsten steht u. dessen Mol.-Gew. am größten ist. Zwecks möglicher Reindarst. von Gasbestandteilen wird so verfahren, daß man das mit adsorbierten Stoffen beladene Adsorbens erhitzt oder mit W. oder anderem Dampf abbläst, die ausgetriebenen Stoffe über eine diesmal geringere Menge Adsorbens leitet u. dieses so oft wiederholt, bis gewissermaßen eine fraktionelle Scheidung eingetreten ist. Als Beispiel wird die Gewinnung von hochprozentigem Äthylen aus einem dem Drehtrommelschwelgas ähnlich zusammengesetzten Gasgemisch u. aus Bl.-haltigen Gasen, sowie eine  $CH_4$ -Aus-scheidung aus diesen Gemischen experimentell behandelt. (Ztschr. f. angew. Ch. 36. 247—53. 1923. Darmstadt, Techn. Hochsch.) FRANKENSTEIN.

Emil Zopf, *Entstaubung und Gasreinigung durch Elektrizität*. Beschreibung einer elektr. Gasreinigungsanlage, Bauart Lurgi, Apparatebaugesellschaft m. b. H., Cottrell-Möllerverf. (Chem.-Ztg. 47. 769—71. 1923. Frankfurt a. M.) JUNG.

Rich. Stetefeld, *Neuzeitliche Kältemaschinen und Apparate*. Die zur Durchführung des günstigsten Zustandes der Kompressionskälteerzeugung, welcher im nassen Ansaugen aus dem Verdampfer, trockenem Verdichten mit Überhitzung im Kompressor u. nassem Verflüssigen im Kondensator besteht, notwendigen Fl.-Abscheider zwischen Verdampfer u. Kondensator werden beschrieben, ferner apparative Neuerungen auf dem Gebiete der Tauch-, Riesel- u. direkten Verdampfer, sowie Tauch- u. Rieselkondensatoren u. Vervollkommnungen der Absorptionsmaschinen. (Der Apparatebau 35. 153—57. Berlin-Pankow.) ZICKERMANN.

Alexander Zerkowitz, Berlin, *Herstellung von Rohren zum Leiten von Säuren und Gasen*, dad. gek., daß Hartholzdauben geeigneter Länge u. Stärke von hohem Harzgehalt nach dem Imprägnieren mit einer säurefesten Leg. u. Trocknen, sowie Einlegen einer Asbest- o. dgl. Dichtung zwischen die einzelnen Dauben zu einem Holzrohr von gewünschtem Durchmesser zusammengezogen, das nach dem Abdrehen zu einem Doppelkonus mittels endlos geschlossener, warm aufgezogener Ringe zu einem gasdichten Gefüge zusammengezogen u. mit säurebeständigen u. mit Spundung versehenen Gewölbeschanotteformsteinen unter Verwendung eines säurefesten Kittes ausgekleidet, sowie an der Außenfläche mit einem säurefesten Asphaltanstrich versehen wird, wobei die Flanschenringe eines jeden Rohrstückes

durch Distanzschrauben fixiert sind. (D. R. P. 383315 Kl. 12f vom 20/11. 1921, ausg. 12/10 1923.) KAUSCH.

Harold W. Bartlett, Alvarado, Calif., übert. an: Continental Salt and Chemical Company, San Francisco, *Behandeln von Salzs. o. dgl.* Die Krystallmasse wird zu größeren Stücken zusammengepreßt u. dann durch Mahlen auf den gewünschten Feinheitsgrad gebracht. (A. P. 1459082 vom 8/4. 1922, ausg. 19/6. 1923.) KAUSCH.

T. Schmiedel, Nürnberg-Doos, *Innige Mischung von Gasen mit Flüssigkeiten.* (Schwed. P. 54106 vom 18/11. 1919, ausg. 28/3. 1923. D. Prior. 11/8. 1919. — C. 1923 II. 302.) KAUSCH.

Frankfurter Putzmaterialfabrik Ehrlich & Co., Frankfurt a. M.-Oberrad, *Reinigen der Filtertücher von anhaftendem Gips*, dad. gek., daß die Filtertücher zunächst in einer h., schwach alkal. wirkenden Lsg. eines kohlen-sauren Salzes, z. B.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , behandelt, sodann gewaschen u. schließlich der Einw. einer stark verd. Säure, z. B.  $\text{HCl}$ , ausgesetzt werden. — Die Reinigung erfolgt ohne Schädigung der Faser des Gewebes. (D. R. P. 383028 Kl. 12d vom 31/1. 1922, ausg. 9/10 1923.) KÜ.

Elektrische Gasreinigungs-G. m. b. H., Charlottenburg, und H. Rohmann, Saarbrücken, *Elektrische Gasreinigung*, 1. dad. gek., daß als Abscheidungs-elektroden elektr. aufgeladene oder ungeladene Flüssigkeitstropfen benutzt werden, die frei durch den Gasraum hindurchfallen oder anderweitig frei durch ihn hindurchbewegt werden u. keine Gasionen emittieren. — 2. dad. gek., daß die Aufladung der fallenden Tropfen dadurch bewirkt wird, daß an der Abreibstelle der Tropfen durch geeignet angebrachte u. elektr. aufgeladene Leiter ein gewisses elektr. Potential erzeugt wird u. so die abfallenden Tropfen durch Influenz geladen werden. — 3. dad. gek., daß die nach 2 erforderlichen Leiter durch die geeignet abgefargene u. ihnen zugeführte Influenzelektrizität der gefallenen Tropfen aufgeladen werden. (D. R. P. 384217 Kl. 12e vom 4.3. 1922, ausg. 26/10. 1923.) KAUSCH.

Walter Mathesius, Charlottenburg, *Abscheider mit schrägen Rutschflächen für in Luft oder Gasströmen mitgeführten Staub*, 1. dad. gek., daß die trichterförmigen Rutschflächen in einen den mittleren Gasabzug konzentrisch umgebenden Staubabführungsraum münden, der dadurch dem Gasstrom entzogen ist, daß der Gasabzug mit dem durch die Rutschflächen gebildeten Staubabscheidekammer durch zahlreiche Rohre verbunden ist, so daß der Gasstrom nach Absetzung des Staubes auf den Flächen in den Gasabzug übertreten kann, ohne in den Staubabführungsraum einzutreten. (D. R. P. 384220 Kl. 12e vom 7/8. 1920, ausg. 29/10. 1923.) KA.

Heinrich Nolze, Kaiserslautern, *Vorrichtung zur Reinigung von Gasen auf elektromechanischem Wege*, 1. dad. gek., daß eine Anzahl von Niederschlags- u. Sprühelektroden abwechselnd im Kreise herum radial zu einer gemeinsamen Drehwelle so angeordnet sind, daß das ganze Aggregat mit zweckentsprechender Geschwindigkeit um die Welle drehbar u. derart von einem Gehäuse umschlossen ist, daß der radiale Durchtritt der zu reinigenden Gase durch die Niederschlags-elektroden sowohl von außen nach innen als auch umgekehrt ermöglicht ist. — 2. dad. gek., daß die radial im Kreise herumliegenden Niederschlags-elektroden mit den darin axial zu ihnen liegenden Sprühelektroden sich in zwei oder mehreren Etagen übereinander wiederholen. (D. R. P. 384221 Kl. 12e vom 18/1. 1921, ausg. 26/10. 1923.) KAUSCH.

Elektrische Gasreinigungs-G. m. b. H., Charlottenburg, und H. Rohmann, Saarbrücken, *Einrichtung zur Erhaltung der Isolation bei elektrischen Gasreinigungsapparaten*, dad. gek., daß die die Isolatoren enthaltenden Gehäuse mit dem Staubraum durch enge Öffnungen oder Zwischenstücke (Leitungen) mit gekühlten Wandflächen in Verb. stehen, so daß sich die im Rohgas enthaltene Feuchtigkeit auf den

gekühlten Flächen kondensiert. (D. R. P. 384364 Kl. 12e vom 2/9. 1922, ausg. 27/10. 1923.) KAUSCH.

**Metallbank und Metallurgische Gesellschaft, Aktiengesellschaft, Frankfurt a. M.** (Erfinder: J. E. Lillienfeld) und J. E. Lillienfeld, Leipzig, *Elektrische Gasreinigung.* (Schwed. P. 54108 vom 14/6. 1920, ausg. 28/3. 1923. D. Prior. 8,8. 1918. — C. 1923. II. 386.) KAUSCH.

**Allgemeene Norit Maatschappij, Holland, Trocknen von Gasen und Trennen von Gasgemischen.** (F. P. 558560 vom 13/11. 1922, ausg. 30/8. 1923. Holl. Prior. 14/11. 1921. — C. 1923. II. 669 [E. P. 188666]) KAUSCH.

**Allgemeene Norit Naatschappij, Holland, Behandlung von Flüssigkeiten.** (F. P. 558561 vom 13/11. 1922, ausg. 30/8. 1923. Holl. Prior. 14/11. 1921. — C. 1923. II. 669 [E. P. 188667].) KAUSCH.

**Koppers Co., V. St. A., Reinigung von Gasen, besonders Koksöfengasen und gewissen Flüssigkeiten.** (F. P. 559014 vom 10/10. 1922, ausg. 8/9. 1923. A. Prior. 8/12. 1921. — C. 1923. II. 1141 [SPERR u. HALL].) KAUSCH.

**Allgemeene Norit Maatschappij, Holland, Komprimieren, Konservieren und Transportieren von Gasen.** (F. P. 558559 vom 13/11. 1922, ausg. 30/8. 1923. Holl. Prior. 14/11. 1921. — C. 1923. II. 669 [E. P. 188665].) KAUSCH.

**Leopold Müller, Hannover, Destillationsblase, 1. dad. gek.,** daß der die zu dest. Stoffe aufnehmende Mantel durch einen dampferfüllten Raum von der feuerspülten äußeren Wandung der Blase getrennt ist, wobei sowohl die Blase wie auch die Destillierkammern nach unten hin allmählich enger werdend bzw. konisch abgestuft sind. — 2. dad. gek., daß die Blase als im Querschnitt trichterförmiger Ringraum ausgebildet ist, welcher mit seiner inneren Ringwandung die von den Feuergasen umspülte Überhitzerschlange umgibt, die zur Speisung des dampferfüllten Raumes dient. (D. R. P. 383534 Kl. 12a vom 6/5. 1922, ausg. 15/10. 1923.) KAUSCH.

**Plauson's (Parent Company) Limited, Engl., Konzentrieren oder Trocknen von Lösungen, Suspensionen oder kolloidalen Dispersionen.** Man verwendet Luft oder ein anderes Gas, das sich in lebhafter Geschwindigkeit befindet, um die Fl. zur Verdampfung zu bringen. (F. P. 558638 vom 14/11. 1922, ausg. 30/8. 1923. D. Prior. 19/11. 1921.) KAUSCH.

**Standard Development Co., V. St. A., Erzeugung von flüssigen Schaumbildnern,** (F. P. 558650 vom 14/11. 1922, ausg. 30/8. 1923. — C. 1923. II. 1077 [HOWARD KENT u. JENNINGS]) KAUSCH.

**E. Rumpler, Berlin-Johannisthal, Kleinkälteabsorptionsapparat,** bei dem das Gasrohr zum Kondensator abwechselnd in den Gasraum u. in die Absorptionsfl. des als Kocher u. Absorber wirkenden Behälters eintaucht, 1. dad. gek., daß dieses abwechselnde Eintauchen des Gasrohres ausschließlich durch Verschwenken des die Absorptionsfl. enthaltenden Behälters in 2 entgegengesetzten Richtungen erfolgt, während Kondensator u. Verdampfer feststehen, wobei diese Schwenkbewegung von Hand oder selbsttätig herbeigeführt werden kann. (D. R. P. 382993 Kl. 17a vom 5/4. 1921, ausg. 16/10. 1923.) KAUSCH.

**Halleck Wager Seaman, Chicago, V. St. A., Kältemittel für Kompressionskältemaschinen.** (D. R. P. 383182 Kl. 17a vom 3/7. 1920, ausg. 11/10. 1923. A. Prior. 27/5. 1918. — C. 1922. II. 1123.) KAUSCH.

**Karl Kuhn, Turciansky Sv. Martin, Tschechoslowakei, und Anton Kuhn, Liebenwerda, Doppelhöhrenrieselkühler für Gase, besonders SO<sub>2</sub>-Gase, 1. dad. gek.,** daß das unten geschlossene, das Kühlmittel führende Rohr in dem Gasleitungsrohr u. das Kühlmittelzuleitungsrohr in dem zuerst genannten Rohr konzentrisch angeordnet, frei eingehängt u. ohne weiteres nach oben herausnehmbar sind. —

2. dad. gek., daß die beiden Gashauptrohre unten in einem Wassertroge liegen (D. R. P. 383318 Kl. 12i vom 11/4. 1922, ausg. 12/10. 1923.) KAUSCH.

Byk-Guldenwerke Chemische Fabrik Akt.-Ges., Berlin, *Sublimierapparat*, bei welchem der Sublimierkessel ein Metallbad enthält, dessen F. unterhalb der Sublimationstemp. liegt u. bei dem die Wärme unmittelbar auf die zu sublimierende Substanz übertragen wird. — Es werden Überhitzungen vermieden u. Brennstoff erspart. (D. R. P. 382792 Kl. 12a vom 15/2. 1921, ausg. 6/10. 1923) KÜHLING.

Thermal, Industrial and Chemical (T. I. C.) Research Company, Limited, und John Stanley Morgan, England, *Behandlung von Substanzen mit Wärme mit Hilfe eines geschmolzenen Metalls*. Aus den mit dem geschmolzenen Metall behandelten Substanzen entfernt man die feinen darin enthaltenen Metallteilchen, indem man die Stoffe durch ein geeignetes Rohr austreten läßt. (F. P. 558518 vom 10/11. 1922, ausg. 29/8. 1923. E. Prior. 4/1. 1922.) KAUSCH.

Société Evence Coppée et Compagnie, Belgien, *Trennung von Flüssigkeiten oder Dämpfen, insbesondere Entwässerung von Flüssigkeiten oder Dämpfen*. Man verwendet hierbei einen fremden Körper oder ein Gemisch solcher in Form einer Fl. oder eines Dampfes (Bzl. oder Äthylacetat, Toluol oder Methylbutyrat), der sich mit dem einen abzuscheidenden Körper nicht mischt, aber mit ihm einen Dampf konstanter Zus. bildet, mindestens beim Kp, um die Trennung durch Rektifikation der Dämpfe herbeizuführen. (F. P. 558875 vom 20/11. 1922, ausg. 4/9. 1923) KA.

Walter P. Schuck, Portland, übert. an: Vegetable Oil Securities Company, Pittsburg, *Apparat zur Herstellung von Metallkatalysatoren*, bestehend aus einem Muffelofen, in welchen bei Einhaltung bestimmter Temp. automat. abgemessene Mengen einer zur Herst. des Katalysators benutzten Lsg. in indifferenten Atmosphäre eingebracht werden. (A. P. 1467397 vom 22/12. 1919, ausg. 11/9. 1923.) KA.

Hermann Fritzweller, Bernhard Konrad Stuer und Chemische Fabrik Rhenania, Aachen, *Durchführung katalytischer Reaktionen*. Als Kontaktstoffe werden natürlich vorkommende hydrat. Fe enthaltende Mineralien in Form von Stücken, die zweckmäßig durch in der Wärme erfolgendes Pressen der zerkleinerten, nicht oder nur teilweise entwässerten Mineralien gewonnen werden, verwendet. (Oe. P. 91208 vom 4/8. 1917, ausg. 10/2. 1923. D. Prior. 27/7. 1916.) KAUSCH.

## II. Gewerbehygiene; Rettungswesen.

Otto Mezger und Fritz Egger, *Eine folgenschwere Benzin-Tetralin-Explosion*. Schilderung einer Explosion, welche in einem Tank bei Entfernung von Bodenöl mittels einer Bzn.-Tetralin-Mischung durch ungenügend geschützte elektr. Beleuchtung entstanden ist. (Chem.-Ztg. 47. 381—82. 1923. Stuttgart, Chem. Untersuchungsamt.) SZEGÖ.

Alfred Schaarschmidt, *Über die Ursachen der Explosionskatastrophen in Zschornowitz und Bodio (Tessin)*. Die Explosion von Zschornowitz wurde durch B. von Dinitrophenoleisensalzen u. Dinitrophenolnitraten im Stickstofftetroxydkühler, die beim Kühlprozeß in den Ritzen der Schweißstellen durch Druck zur Explosion gebracht wurden u. die Explosion der Mischung von Nitrotoluolen u. N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Toluolgemisch einleiteten, verursacht. Die Explosion von Bodio führt Vf. auf die olefin. Anteile des Bzn. zurück. (Ztschr. f. angew. Ch. 36. 533—36. 1923. Berlin, Techn. Hochsch.) JUNG.

A. B. Helbig, *Die Gefahren des Brennstaubes*. Brennstaub in luftdichten Eisen- oder Betonbehältern ist ungefährlich. In Räumen, in denen Brennstaub verarbeitet wird, ist Sauberkeit geboten. Kohlenstaub wird nur in innigster, bestimmter Mischung mit Luft explosiv. Es darf nicht zu früh Kohlenstaub auf das Zündfeuer geblasen u. mit wenig Staub die Aufgabe eingeleitet werden, um Explosionen zu

vermeiden. Bei Einhaltung dieser Vorsichtsmaßregeln ist der Brennstaubbetrieb nicht gefährlich. (Chem. Apparatur 10. 38—39. 46—47. 1923. Berlin.) JUNG.

**L. Schwarz**, *Über Bleivergiftungen und Zinkfieber bei autogenem Schneiden von Altmaterial*. Es wird über gehäuftes Auftreten von Bleivergiftungen u. Zinkfieber, verursacht durch autogenes Schneiden, berichtet. Erörterung der erforderlichen allgemeinen u. speziellen Schutzmaßnahmen. Ferner wird der Vorschlag gemacht, einen regelmäßigen Wechsel zwischen gefährlicher Brennarbeit u. ungefährlicher Platzarbeit eintreten zu lassen. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 100. 357—65. 1923. Hamburg.) BOBINSKI.

**Johann Joseph Stöckly**, Freiburg, Schweiz, *Unschädlichmachen von Ozon*. (Schwz. P. 93259 vom 13/6. 1918, ausg. 16/2. 1922. — C. 1921. II. 767. IV. 176.) KÜ.

## V. Anorganische Industrie.

**H. Braidy**, *Die Herstellung von Schwefelsäure nach dem Kontaktverfahren*. IV. *Verfahren und Apparate zur Oxydation der schwefligen Säure* (Forts. von Ind. chimique 10. 242; C. 1923. IV. 871.) Vf. bespricht Einzelheiten der Durchführung der Katalyse bei einem App. nach GRILLE-SCHBÖDER u. geht eingehend auf die Temp.-Messung n. deren apparative Durchgestaltung ein. Ferner behandelt Vf. die zu treffenden Vorsichtsmaßregeln im Falle von Störungen. (J. Chim. 10. 290 bis 293. 1923.) RASSFELD.

**A. Miolati**, *Synthetischer Ammoniak in Italien*. Besprechung der verschiedenen Methoden zur Fixierung des Luft-N mit besonderer Berücksichtigung der in Italien eingeführten Verf. von FAUSER u. CASALE. Beigegeben sind zahlreiche Figuren. (Giorn. di Chim. ind ed appl. 5. 439—45. 1923.) GRIMME.

**P. Max Grempe**, *Selbstentzündungsgefahr von Kaliumpermanganat*. Trocknes  $KMnO_4$  neigt auch beim Versande in Holzfässern nicht zu Selbstentzündung. Beim Hinzutreten von W. findet eine solch innige Berührung mit der organ. Substanz des Faßmaterials statt, wodurch Bkk. ausgelöst werden, welche zur Entzündung führen können, so daß zur Verpackung besser gegen Eindringen von W. dicht u. sicher verschlossene Eisenfässer genommen werden. (Ztschr. Dtsch. Fett- u. Öllind. 43. 613—14. 1923. Berlin-Friedenau.) GRIMME.

**Lemuel B. Decker**, Quebec, Canada, *Apparat zur Gewinnung von Säure*, bestehend aus einem Paar von Kochern, die miteinander durch ein Rohr verbunden sind, Vorr. zur Zuführung von Säure zu den Kochern, einem Säureabzugsrohr u. Verbindungsrohren (Can. P. 229288 vom 15.9. 1922, ausg. 6/3. 1923.) KAUSCH.

**Fredriksstad Elektrokemiske Fabriker A/S. F. E. F.**, Fredriksstad, Norwegen, *Perborat durch Elektrolyse*. (Os. P. 91009 vom 14.6. 1920, ausg. 25/1. 1923. N. Prior. 3/4. 1919. — C. 1923 II. 1179 [JOHANN KONRAD LANGHARD]) KAUSCH.

**Badische Anilin- & Soda-Fabrik**, Ludwigshafen a. Rh., *Gewinnung von Schwefel und Schwefelammonium aus Lösungen*, 1. dad. gek., daß man diese Lsgg. unmittelbar mit Wasserdampf erhitzt — 2. dad. gek., daß man den ausgetriebenen  $(NH_4)_2S$ -Dämpfen W. oder verd.  $(NH_4)_2S$ -Lsg. zuführt. (D. R. P. 383317 Kl. 12i vom 28/3. 1922, ausg. 12/10. 1923.) KAUSCH.

**Erzröst-Gesellschaft m. b. H.**, Köln a. Rh. und **Israel Schloßberg**, Hamburg, *Verfahren und Einrichtung zur Herstellung von arsen-, selen- und eisenfreier Schwefelsäure nach dem Bleikammerprozeß*, 1. dad. gek., daß die Röstgase zur Abscheidung der Hauptmenge des Staubes u. eines Teiles der  $As_2O_3$  u. dgl. durch Kammern wechselnder Größen geführt werden, wobei beim Durchtritt der Gase von einer Kammer in die andere eine Richtungsänderung hervorgerufen wird, u. hierauf durch einen mit Prallflächen versehenen, gekühlten Kanal geleitet werden,

worauf sie mit k. Säure oder W. in einem Waschturm berieselt nach Abscheidung der mitgerissenen Fl. durch Behandlung mit Nitrose oder  $\text{HNO}_2$  in einem Glover wieder reaktionsfähig gemacht u. schließlich in bekannter Weise in Bleikammern auf  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verarbeitet werden. — 2. Einrichtung, dad. gek., daß diese aus einer Anzahl Staubkammern besteht, wobei die Zwischenwände der einzelnen Staubkammern oben u. unten durchbrochen u. die Öffnungen durch sich in der einen Endstellung vollständig überdeckende, in der anderen parallel zueinander stehende, drehbare Platten, die auf beiden Wandseiten entgegengesetzte Richtung haben, ausgefüllt sind. (D. R. P. 383 319 Kl. 12i vom 6/7. 1922, ausg. 12/10. 1923.) KAUSCH.

Köln-Rottweil Aktiengesellschaft, Deutschland, *Herstellung von Chlordioxyd*. (F. P. 558769 vom 17/11. 1922, ausg. 3/9. 1923. D. Prior. 18/1. 1922. — C. 1923. IV. 359.) KAUSCH.

Norsk Hydro-Elektrisk Kvaestofaktieselskab, Christiania, *Oxydation des Luftstickstoffs* in elektr. Flammenbögen, deren Sauerstoffpartialdruck großer ist als in der Atmosphäre, dad. gek., daß dabei Elektroden aus Ag oder Ag-Legierungen Verwendung finden. (D. R. P. 384105 Kl. 12i vom 28/1. 1923, ausg. 22 10 1923. N. Prior. 17/2. 1922.) KAUSCH.

Georg Lutz, Memmingen, Bayern, *Verfahren und Vorrichtung zur Gewinnung von Stickoxyden aus Luft im elektrischen Flammenbogen*, 1. dad. gek., daß durch einen hohlen Flammenbogen durch die hohlen Elektroden sich erstreckendes Luftzuführungsrohr Luft durch die ganze Länge des Flammenbogens hindurchgeblasen wird u. die gebildeten Gase unmittelbar in einem von Fl. durchrieselten, den Flammenbogen umgebenden Kühlbehälter aufgefangen werden. — 2. Vorr., gek. durch zwei röhrenförmige Elektroden. (D. R. P. 383320 Kl. 12i vom 8/6. 1921, ausg. 12/10. 1923.) KAUSCH.

Ivar Walfried Cederberg, Berlin und Helge Mattias Bäckström, Djursholm, Schweden, *Apparat zur Durchführung von stark exothermischen, katalytischen Gasreaktionen*, insbesondere zur katalyt. Oxydation von  $\text{NH}_3$  mit  $\text{O}_2$ , 1. dad. gek., daß die Katalysatorkammer aus einer Reihe von Metallringen besteht, die sich beim Zusammenpressen gasdicht aneinander anschließen. — 2. dad. gek., daß die Metallringe solche Form haben, daß sie nach der Zus., mit ihren zweckmäßig kegelförmigen Dichtungsflächen aneinander anliegend, sowohl außerhalb wie innerhalb der Katalysatorkammer ringförmige Flanschen bilden. (D. R. P. 383673 Kl. 12i vom 1/8. 1922, ausg. 16/10. 1923. E. Prior. 14/7. 1922.) KAUSCH.

Norsk Hydro-Elektrisk Kvaestofaktieselskab, Christiania, *Ammoniak-synthese*. (Schwed. P. 54020 vom 26/4. 1920, ausg. 14/3. 1923. N. Prior. 23/5. 1919. — C. 1923. II. 952.) KAUSCH.

Victor Ehrlich und Stickstoffwerke A.-G. Ruse, Wien, *Herstellung von Ammoniak aus Kalkstickstoff* mit Hilfe von Säuren oder Alkalisalzen, 1. dad. gek., daß Kalkstickstoff in Ggw. von Säuren oder Alkalisalzen u. unter Anwendung von etwas mehr als einem Drittel der zur völligen Zers. theoret. nötigen Wassermenge zunächst in ein freies Cyanamid oder Alkalicyanamid oder deren Derivv. enthaltende pulverige M. u. diese sodann bei erhöhter Temp. mit Hilfe von Wasserdampf in  $\text{NH}_3$  übergeführt wird, worauf in unmittelbarem Anschluß daran die anfallenden Rückstände unter Verwendung des in ihnen enthaltenen Kohlenstoffs zweckmäßig mit  $\text{O}_2$ -reicher Luft gebrannt werden. (D. R. P. 384223 Kl. 12k vom 28/5. 1922, ausg. 24/10. 1923. Oe. Prior. 2/6. 1921.) KAUSCH.

Hermann Wiederhold und Carl Ehrenberg, Fürstenwalde a. O., übert. an: Industrial Research, Limited, London, *Verfahren zur Wiedergewinnung von  $\text{NH}_3$  aus Gasgemischen*.  $\text{NH}_3$ -haltige Gase werden mit organ. Säuren enthaltender Rohkohle in Berührung gebracht u.  $\text{NH}_3$  daraus mit Alkali frei gemacht, die Rohkohle

wird mit Mineralsäure behandelt u. von neuem zur  $\text{NH}_3$ -Absorption verwendet. (A. P. 1459703 vom 5/3. 1923, ausg. 19/6. 1923.) KAUSCH.

Nitrogen Corporation, V. St. A., *Autoklaven für die Ammoniaksynthese*. (F. P. 558373 vom 7/11. 1922, ausg. 27/8 1923. A. Prior. 7/11. 1921. — C. 1923. II. 671 [E. H. ARNOLD u. W. T. WAKEFORD, übert. an: Nitrogen Corporation].) KAUSCH.

L. Casale und R. Leprestre, Rom, *Katalytischer Apparat für die Herstellung von Ammoniak*. (Schwed. P. 53523 vom 14/12. 1920, ausg. 28/3. 1923. — C. 1923. II. 86.) KAUSCH.

L'Air Liquide, Société Anonyme pour l'Étude et l'Exploitation des procédés Georges Claude, Paris (Erfinder: G. Claude) *Apparat zur Ammoniaksynthese* (Schwed. P. 54113 vom 29/10. 1921, ausg. 28/3. 1923. F. Prior. 14/1. 1921. C. 1922. II. 788 [E. P. 174041].) KAUSCH.

Elektrizitätswerk Lonza, Basel (Schweiz), *Herstellung von Ammoniumsulfid* durch Absorption von  $\text{SO}_2$  aus Gasgemischen mittels  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lsg. u. Sättigung der entstandenen Bisulfidlsg. mit  $\text{NH}_3$  in getrennten Absorbern, dad. gek., daß die sich durch Krystallisation von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  ergebende Mutterlauge der im  $\text{NH}_3$ -Absorber bis zu neutraler oder schwach alkal. Rk. gesätt. Lsg. vor dem Wiedereintritt in den  $\text{SO}_2$ -Absorber angesäuert wird. — Ein Teil der aus dem  $\text{SO}_2$ -Absorber kommenden sauren Lsg. wird unmittelbar in den Absorber zurückgeführt, nachdem ihm vorher die aus dem  $\text{NH}_3$ -Absorber u. vom Salzabscheider kommende Leg. beigemischt worden ist, wobei die Menge der zum  $\text{NH}_3$ -Absorber abgezweigten Lsg. derart bemessen wird, daß das in den  $\text{SO}_2$ -Absorber eintretende Lösungsgemisch stets sauer bleibt. (D. R. P. 381177 Kl. 12k vom 18/7. 1922, ausg. 17/9. 1923.) SCHALL.

Allgemeene Norit Maatschappij, Holland, *Gewinnung oder Wiederbelebung von Entfärbungskohle*. (F. P. 558850 vom 18/11. 1922, ausg. 3/9. 1923. Holl. Prior. 19/11. 1921. D. Prior. 26/5. 1922. — C. 1923. IV. 478 [J. N. A. SAUER].) KA.

Antonius Foss, Birger Fjeld Halvorsen, Kristiania, und Nicolai Stephansen, Skoien, Norwegen, übert. an: The Norsk Hydro-Elektrisk Kvaelfabrik-selskab, Kristiania, *Wasserstoff und Kohlenoxyd*. (Can. P. 229570 vom 1/4. 1922, ausg. 13/3. 1923. — C. 1922. IV. 933 [Norsk Hydro-Elektrisk Kvaelfabrik-selskab].) KAUSCH.

J. Michael & Co., Berlin, *Herstellung von Alkalibromiden*, dad. gek., daß Lsgg. von  $\text{Fe}_2\text{Br}_3$  mit Alkalisulfiden umgesetzt werden. (D. R. P. 383316 Kl. 12i vom 5/10. 1922, ausg. 12/10. 1923.) KAUSCH.

Felice Bensa, Genua, Italien, *Verfahren zur Oxydation von  $\text{NH}_3$  und Überführung der daraus erhaltenen Säure in Alkalisalze*. Ein Gemisch von Dampf, h.  $\text{NN}_2$ -Gas u. Luft wird bei 600–800° über metallisierten Asbest u. Lagen von  $\text{CuO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  u. Oxyde seltener Erden u. dann in Behälter, die mit Alkalicarbonat beschickt u. auf 300–350° erhitzt sind, geleitet. (A. P. 1458969 vom 30/8. 1920, ausg. 19/6 1923.) KAUSCH.

Albert Andrew Kelly und Benjamin Daniel Jones, London, *Alkaliborate*. (Oe. P. 91895 vom 4/11. 1920, ausg. 26/3. 1923. E. Prior. 15/11. 1919. — C. 1923. II. 177 [Schwz. P. 95367].) KAUSCH.

L'Air Liquide, Société Anonyme pour l'Étude et l'Exploitation des procédés G. Claude, Paris (Erfinder: G. Claude), *Ammoniumchlorid und Natriumdicarbonat*. (Schwed. P. 54110 vom 10/3. 1921, ausg. 23/3. 1923. F. Prior. 17/3. 1920. — C. 1921. IV. 1061.) KAUSCH.

Wilhelm Kroll, Frankfurt a. M., *Legierungen der Erdalkalimetalle*. Bei der Herst. von Metallegierungen mit einem Gehalt an Erdalkalimetall (einschließlich des Mg u. Be) durch Umsetzung von Halogenverbb. der Erdalkalimetalle im Schmelzfluß mit einer Legierung des anderen Metalls mit einem Alkalimetall wird von

vonherin u. während des Verlaufes der Umsetzungsrk. die Zus. der Salzschmelze so eingestellt u. ihr Zustand so beeinflußt, daß sie dauernd genügend dünnfl. u. reaktionsfähig bleibt. Dies kann in verschiedener Weise, so z. B. dadurch erreicht werden, daß an Stelle der einfachen Halogensalze Mischungen von Salzen (einschließlich der chem. definierten Doppelsalze) verwendet werden. Durch Veränderung der Art u. Anzahl, sowie des Mengenverhältnisses der Bestandteile der Salzmischungen lassen sich Salzschmelzen herstellen, deren F. unterhalb des F. der einzelnen Bestandteile der Salzmischung, sogar ihres niedrigstschmelzenden Bestandteiles liegt u. mit welchen die für eine schnelle u. vollkommene Durchführung des Verf. erwünschte Dünnfl. meist selbst mit den einfachsten Erhitzungsmitteln, wie einem eisernen Schmelzkessel mit Kohlenfeuerung, zu erzielen ist. (D. R. P. 381049 Kl. 40b vom 3/1. 1920, ausg. 14/9. 1923.) OELKER.

**Metallbank und Metallurgische Gesellschaft, A.-G.** (Erf.: Wilhelm Kroll, Luxemburg). Frankfurt a. M., *Legierungen der Erdalkalimetalle mit anderen Metallen.* (D. R. P. 382077 Kl. 40b vom 19/12. 1918, ausg. 23/9. 1923. — C. 1923. II. 177 [KROLL].) OELKER.

**Chemische Fabrik Griesheim-Elektron**, Frankfurt a. M. (Erfinder: Gustav Pistor und Philipp Siedler, Griesheim a. M.), *Herstellung von Chlormagnesiumdihydrat* in einem Heißluftstrom, dad. gek., daß man Chlormagnesiumtetrahydrat im Gegenstrom zu den ankommenden Heizgasen einen Drehofen durchlaufen läßt u. den Durchgang der Beschickung so regelt, daß sie mit Temp. von 200–220° den Ofen verläßt. (D. R. P. 383536 Kl. 12m vom 5/8 1922, ausg. 15/10. 1923.) KA.

**Edgar Arthur Ashcroft**, *Wasserfreies Magnesiumchlorid.* (Oe P. 88712 vom 29/8. 1917, ausg. 10/6 1922 E. Prior. 12/9. 1916. — C. 1920 IV. 36.) KAUSCH.

**Edgar Arthur Ashcroft**, London, *Wasserfreies Magnesium- oder Calciumchlorid.* (Oe. P. 89824 vom 11/9. 1917, ausg. 25/10. 1922. E. Prior. 19/9., 26/9. u. 19/10. 1916. — C. 1920. IV. 280) KAUSCH.

**Rhenania Verein Chemischer Fabriken A.-G.**, Aachen, und **An** on Messerschmitt, Stolberg, Rhld., *Gewinnung von Kalilauge unter gleichzeitiger Synthese basenaustauschender hochbasischer, kieselsäurearmer Alumosilicate*, 1. dad. gek., daß natürliche Alumosilicate mit NaOH unter Anwendung von erhöhtem Druck u. erhöhter Temp. behandelt werden. — 2. dad. gek., daß die SiO<sub>2</sub> durch Zusatz von Ca(OH)<sub>2</sub> gebunden oder die natürlichen Gesteine vor der Behandlung mit NaOH mit Kalkstein geglüht werden. — Die Rkk. verlaufen glatt u. schnell; beim Kochen unter einem Druck von etwa 10 Atm. ist die Rk. in wenigen Stunden beendet. (D. R. P. 382815 Kl. 85b vom 21/1. 1914, ausg. 6/10. 1923.) OELKER.

**Permutit Akt.-Ges.**, Berlin und **Paul Schuler**, Rathenow, *Herstellung Basen austauschender Kieselsäure, Tonerde und Basen enthaltender Stoffe* durch Auslaugen von Schmelzen der Bestandteile, dad. gek., daß man dem Auslaugewasser bei Temp. bis Siedehitze Salze schwacher flüchtiger Basen oder Salze anderer schwacher Basen, die in W. schwer, bezw. unl. Hydroxyde, Oxyde, bezw. bas. Salze bilden, zusetzt. (D. R. P. 383321 Kl. 12i vom 27/2. 1923, ausg. 12/10. 1923) KAUSCH.

**Permutit Akt.-Ges.**, Berlin und **Paul Schuler**, Rathenow, *Hydratisieren fester Alkalialuminiumsilicate* mit h. W., dad. gek., daß man die zerkleinerten Stücke abwechselnd oder gleichzeitig in rotierender Schleudersiebtrommel mit strömendem, gesätt. bezw. übersätt. Wasserdampf von verschiedener Temp. u. wechselndem Druck u. h. W. verschiedener Temp. behandelt. (D. R. P. 383322 Kl. 12i vom 27/2. 1923, ausg. 12/10 1923.) KAUSCH.

**Paul Askenasy** und **Max Dreifuß**, Karlsruhe i. B., *Herstellung von Tonerde durch Reduktion von Aluminiumsulfat*, 1. dad. gek., daß als Reduktionsmittel kohlenstoffhaltige Gase, wie Wassergas, Leuchtgas o. dgl. oder fl. oder dampfförmige KW-stoffe

benutzt werden. — 2. dad. gek., daß KW-stoffe u. andere Reduktionsmittel gleichzeitig angewendet werden. — 3. dad. gek., daß den Reduktionsmitteln eine gewisse Menge von Luft oder anderen O<sub>2</sub>-haltigen Gasen beigemischt wird. (D. R. P. 383434 Kl. 12m vom 25/11. 1921, aug. 13/10. 1923) KAUSCH.

W. Schumacher, Berlin, *Herstellung von Tonerdesulfat aus tonerdhaltigen Stoffen*, wie Bauxit, Kaolin u. dgl., 1. dad. gek., daß man H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Dämpfe bei einer über dem Kp. der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liegenden Temp., aber unterhalb der Zersetzungtemp. von Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, auf das Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-halt. Mineral einwirken läßt. — 2. dad. gek., daß gleichzeitig mit den H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Dämpfen O<sub>2</sub> (Luft) über das Mineral geleitet wird. — 3. dad. gek., daß die SO<sub>2</sub>-Dämpfe durch Zers. des Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> bei hoher Temp. gewonnen werden. (D. R. P. 383435 Kl. 12m vom 31/3. 1922, aug. 13/10. 1923.) KAUSCH.

Société Industrielle de Produits Chimiques, Paris, *Alkalichromate*. Oe. P. 89650 vom 11/9. 1918, aug. 10/10. 1922. F. Prior. 2/8. 1917. — C. 1922 II. 688.) KAUSCH.

Otto Nydegger, Bern, *Darstellung von festem Chromsäureanhydrid* nach D. R. P. 371222, 1. dad. gek., daß die Erzaufschlußsg. mit soviel Alkalisulfat versetzt wird, daß auf jedes Mol. Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> u. Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> der Lsg. je ein Mol. Alkalisulfat kommt, u. daß die bei genügend hoher H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Konz. ausscheidenden swl. Doppelsalze von Alkalisulfat u. Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> u. Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> von der Lsg. getrennt werden. — 2. dad. gek., daß die Abscheidung des Alkaliferriulfates vor der Abscheidung von Alkalialuminiumsulfat u. MgSO<sub>4</sub> erfolgt. — 3. dad. gek., daß die Abscheidung von Alkalialuminiumsulfat u. MgSO<sub>4</sub> hauptsächlich nach der Abscheidung des CrO<sub>3</sub> erfolgt. (D. R. P. 383323 Kl. 12m vom 22/4. 1921, aug. 12/10. 1923. Zus. zu D. R. P. 371222; C. 1922. II. 1148.) KAUSCH.

Julius Ephraim, Berlin, *Herstellung von reinem Zinksulfid* aus mit Metallen der Fe-Gruppe verunreinigten Lsgg., dad. gek., daß die Lsgg. mit Sulfhydraten von Metallen, die mit den Anionen des Zn-Salzes keine unl. Ndd. geben, behandelt werden. (D. R. P. 383436 Kl. 12n vom 31/12. 1921, aug. 13/10. 1923.) KAUSCH.

Siegfried Hiller, Wien, *Kupfervitriol aus Abfällen und Rückständen, die metallisches Kupfer als solches oder in Form von Legierungen enthalten*. (Oe. P. 89654 vom 24/8. 1920, aug. 10/10. 1922. — C. 1922. IV. 933) KAUSCH.

Elektrizitätswerk Lonza (Gampel und Basel), Basel, *Veredelung von elektrolytischem Quecksilberoxyd*. (Schwz. P. 91556 vom 8/1. 1921, aug. 16/2. 1922. — C. 1923. II. 1149.) KAUSCH.

## VI. Glas, Keramik, Zement, Baustoffe.

Alfred Faber, *Braunkohlengas und seine Verwendung in der feinkeramischen Industrie*. Nach Erörterung der allgemeinen Vorteile bei der Verwendung von Gasfeuerung werden die chem. Vorgänge der Brennstoff-Entgasung u. -Vergasung auseinandergesetzt. Es wird dann weiter die Praxis des Gaserzeugerbetriebs beschrieben u. die besondere Eignung des Braunkohlengases für die keram. Industrie nachgewiesen. (Feuerungstechnik 11. 225—29. 233—38. 1923. Leipzig.) NEIDHARDT.

H. V. Thompson, *Die Vollendung chemischer Glasware*. Glasapp. können auf beliebigem Stein leicht u. schnell abgeschliffen werden, wenn eine Lsg. von Campher in Terpentin als Schmiermittel benutzt wird. Einschmelzröhren können glatt durchgeschnitten werden, wenn man eine mit dieser Lsg. befeuchtete scharfe Dreikantfeile unter Drehen des Rohres gegen dieses drückt. (Chemistry and Ind. 42. 965 1923.) SPIEGEL.

Franz Fikentscher, *Steinzeug und Chemische Industrie*. (Vgl. BINZ, Ztschr. f. angew. Ch. 36. 285; C. 1923. IV. 402.) Vf. macht auf die Bedeutung der Firma CHR. FIKENTSCHEER, Zwickau, für die Entw. der Steinzeuggeräte aufmerksam. (Ztschr. f. angew. Ch. 36. 539—30. 1923. Zwickau.) JUNG.

**A. Binz, Steinzeug und Chemische Industrie.** Bemerkungen zum Aufsatz Fikentscher. (Vgl. vorst. Ref.) (Ztschr. f. angew. Ch. 36. 540. 1923.) JUNG.

**Arvid Frisak, Schaumsteine. Neues Verfahren zur Herstellung von Leichtsteinen aus Hochofen- oder anderen Schlacken.** Es wird hingewiesen auf ein Verf. zur Herst. von Hochofen-Schwemmsteinen nach SCHOL (D. R. PP. 313048, 321199, 332294; C. 1919. IV. 319. 1920. IV. 247. 1921. II. 637) u. das der Gesellschaft „Det Norske A/S for Elektrokemisk Industri“. Weiter werden die Bedingungen für das Aufblähen versch. Schlacken u. die Eigenschaften der entstandenen Schaum- schlacken vor dem Erstarren, während u. nach der Abkühlung besprochen. Vf. hat einen App. zur Best. der Wärmeleitfähigkeit von Baustoffen konstruiert u. gefunden, daß bei einigermaßen gleichartigem Porengefüge die Wärmeleitfähigkeit der Schaumsteine nahezu direkt proportional dem spezif. Gewicht ist. Ferner wurden die Schaumsteine auf Druck- u. Stoßfestigkeit, Zus. n. Druck der Poren- gase, W.- u. Luftdurchdringlichkeit u. Wetterbeständigkeit untersucht. (Stahl u. Eisen 43. 1219—28. 1923. Breslau.) FRANCKENSTEIN.

**N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Niederlande, Ätzen von Glas.** (F. P. 558452 vom 9/11. 1922, ausg. 28/8. 1923. Holl. Prior. 1/12. 1921. — C. 1923. II. 847.) KÜHLING.

**Max Platsch, Berlin-Schöneberg, Herstellung von heißgepreßten Schleifkörpern,** 1. dad. gek., daß Schleifmaterialien in Mischung mit backender Kohle als Binde- mittel unter Preßdruck erhitzt werden. — 2. dad. gek., daß statt der Schleifmate- rialien selbst ihre Rohprodd. in Mischung mit backender Kohle als Bindemittel unter Preßdruck bis zur B. der Schleifmaterialien erhitzt werden. — 3. dad. gek., daß bei elektr. Erhitzung der backenden Kohle stromleitende Substanzen, wie Koks, oder andere beigelegt werden. — Das Verf. ist in wenigen Stdn. durch- führbar; Vortrocknen usw. fällt fort; das sonst häufige Verziehen der Scheiben entfällt. (D. R. P. 382558 Kl. 80b vom 29/3. 1922, ausg. 4/10. 1923.) KÜHLING.

**Deutsche Ton- & Steinzeugwerke Akt.-Ges., Charlottenburg, Schleifmittel,** bestehend aus gebranntem Mg-Silicat u. Ton als Bindemittel, dad. gek., daß das Schleifkorn oberflächlich aus der Doppelverb. Mg-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Silicat u. nach dem Innern zu allmählich mehr u. mehr aus einem unveränderten Steattitkern besteht. — 2. dad. gek., daß man Mg-Silicat aller Art in bestimmter Körnung u. Mischung mit Ton, Tonsand, Tonsägemehl u. dgl. innig vermischt u. die Brenntemp. u. Brenndauer nach keram. Methoden so leitet, daß das Mg-Silicat sich nur oberflächlich in ein Mg-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Doppelsilicat umsetzt, während nach dem Innern zu allmählich mehr u. mehr ein Kern von unverändertem Mg-Silicat verbleibt. — Das Erzeugnis besitzt große Zähigkeit u. Härte u. ist deshalb für Schleifzwecke aller Art hervorragend geeignet. (D. R. P. 382665 Kl. 80b vom 8/7. 1921, ausg. 5/10. 1923.) KÜHLING.

**Norton Company, Worcester, V. St. A., Herstellung eines kristallinischen Ton- erdeschleifmittels** durch elektr. Schmelzen ungereinigten Bauxits mit oder ohne Kohlezusatz, dad. gek., daß wenig, aber doch so viel Alkalimetallverb. zugesetzt wird, daß ein feines alkalibalt. Korn von verhältnismäßig geringer Bruchfestigkeit entsteht. — Das Erzeugnis eignet sich besonders zum Polieren von Metallen, wozu ein zwar anscheinend hartes, aber in der Struktur schwaches Korn erforderlich ist. (D. R. P. 382684 Kl. 80b vom 22/6. 1920, ausg. 5/10. 1923. A. Prior. 2/8. 1917.) KÜHLING.

**Leon Ernest Bourdeau, Ivry, Frankreich, Schleifmittel.** (Can. P. 228476 vom 3/5. 1922, ausg. 6/2. 1923. — C. 1923. IV. 822.) KÜHLING.

**Christian Hinkel, Berlin, Doppelwandiges Glasgefäß nach Dewar-Weinhold,** dad. gek., daß der beim Auspumpen des Gefäßes entstehende Zapfen innen am Innengefäß angebracht ist. — 2. Herst. des Gefäßes nach Anspruch 1, dad. gek.,

daß in den Boden des Innengefäßes ein durch den Gefäßhals nach außen ragendes Capillarrohr eingeschmolzen wird, welches zum Anschmelzen des Gefäßes an die Pumpe dient, u. daß nach dem Auspumpen das Capillarrohr durch einen zum Glühen gebrachten Draht in nächster Nähe des Bodens abgeschmolzen wird. — Der Zapfen ist gegen Beschädigung durch Stöße u. dgl. weitgehend gesichert, die Lebensdauer des Gefäßes deshalb verhältnismäßig groß. (D. R. P. 382753 Kl. 32a vom 15/4. 1921, ausg. 5/10. 1923.) KÜHLING.

Samuel Ray Scholes, Lonaconing, Lowell Warden Nicols und Walter Frederick Kaufmann, Sewickley, V. St. A., *Erschmelzen von Glas*. (D. R. P. 383706 Kl. 32a vom 19/1. 1921, ausg. 16/10. 1923. — C. 1922. II. 516.) KÜHL.

Naamlooze Vennootschap Glasfabriek „Leerdam“ voorheen Jeekel, Mijnsen & Co. und Cornélis Johannes van Nieuwenburg, Niederlande, *Glasgegenstände*. (F. P. 558376 vom 7/11. 1922, ausg. 27/8. 1923. — C. 1923 IV. 823 [C. J. VAN NIEUWENBURG].) KÜHLING.

British Thomson-Houston Co., Ltd., London, und General Electric Company, Schenectady, V. St. A., *Porzellan*. (E. P. 184090 vom 27/9. 1921, ausg. 31/8. 1922. — C. 1923. IV. 714 [Ch. C. TREISCHEL, übert. an: General Electric Company].) KÜHLING.

Conrad Bachmann, Berlin-Marienfelde, *Umlaufende Schleudertrommel zum Abscheiden von in einer Flüssigkeit schwebenden festen Stoffen* nach D. R. P. 376630, 1. dad. gek., daß die Bodenplatte zwangsläufig anhebbar angeordnet ist. — 2. gek. durch eine Kupplung, welche in der tiefsten Stellung der Bodenplatte eingerückt ist, eine Vorr. zum Anheben der Bodenplatte in Tätigkeit setzt u. nach erfolgter Hebung der Bodenplatte wieder ausgerückt wird. (D. R. P. 377354 Kl. 12d vom 7/8. 1920, ausg. 18/6. 1923. Zus. zu D. R. P. 376630; C. 1923. IV. 451) KAUSCH.

Norton Company, Worcester, V. St. A., *Reinigen von Tonerdematerialien* durch Schmelzen in Ggw. einer solchen Menge von C, daß die  $Al_2O_3$  im wesentlichen reduziert wird, die reduzierten Verunreinigungen abgetrennt u. die  $Al_2O_3$ -reduktionsprodd. wieder oxydiert werden, 1. dad. gek., daß die Wiederoxydation der reduzierten  $Al_2O_3$  durch Schmelzung im elektr. Ofen mit einem festen oxydierenden Zuschlag vorgenommen wird. — 2. dad. gek., daß Bauxit als oxydierender Zuschlag verwendet wird. — 3. dad. gek., daß Bauxit in solcher Menge verwendet wird, daß die Nicht-Tonerdeoxyde im Überschuß gegenüber derjenigen Menge verwendet werden, die für die Wiederoxydation notwendig ist. — Bisher wurde zu gleichem Zweck ein gasförmiges Oxydationsmittel benutzt. (D. R. P. 382744 Kl. 80b vom 22/6. 1920, ausg. 5/10. 1923. A. Prior. 18/8. 1917.) KÜHLING.

Josef Scherübel, Mürtzschlag, Österreich, *Herstellung von Tongeschirr*, besonders Kochgeschirr, dad. gek., daß auf eine in bekannter Weise in der Gipsform verformte, noch nasse keram. M. grobkörnige Schamotte, Sand u. dgl. aufgestreut, dann abermals keram. M. eingegossen u. zuletzt eine Formm. eingedreht wird, worauf das Verglühen, allfällige Glasieren u. Fertigbrennen in bekannter Weise erfolgt. — Die Erzeugnisse sind gegen Temperaturwechsel wenig empfindlich u. wasserundurchlässig. (D. R. P. 382784 Kl. 80b vom 30/1. 1923, ausg. 6/10. 1923. Ö. Prior. 11/10. 1922.) KÜHLING.

E. W. Stoll, Berlin-Steglitz, *Brennen von Zement in unverformtem Zustande*, 1. dad. gek., daß das Rohgut ohne besondere, Ballen oder Krümel bildende Vorbehandlung einem gewöhnlichen Schachtofen zug-führt u. die Verbrennungsluft als Druckluft mit einer Pressung von nicht weniger als 700 mm Wassersäule durch das Brenngut hindurchgedrückt wird. — 2. dad. gek., daß zur Erzielung einer genügend hohen Pressung ein Kapselgebläse verwendet wird. — Im Gegensatz zum Brennen geformten Guts werden gleichmäßigere Erzeugnisse, gegenüber der Verwendung

nicht gepreßter Luft bessere Ausnutzung der Brenngase erzielt. (D. R. P. 382906 Kl. 80c vom 9/12. 1920, ausg. 29/9. 1923.) KÜHLING.

**Hubert Loescher**, Belgien, *Schlackenzement*. Die zur Herst. eines Schlackenzements erforderlichen Zusätze zur Hochofenschlacke,  $Al_2O_3$  enthaltende Stoffe, z. B. Bauxit, Kalkstein, Fe-haltige Stoffe u. Alkalien (als Flußmittel), werden für sich geschmolzen, dann die fl. Schlacke zugelaßen, von neuem zum Schmelzen erhitzt u. darin erhalten, bis eine völlig gleichmäßige M. entstanden ist. Diese läßt man auf gut leitenden Flächen rasch erkalten, pulvert fein u. vermischt gegebenenfalls mit weiteren Mengen gepulverter Schlacke o. dgl. (F. P. 556462 vom 22/9. 1922, ausg. 21/7. 1923.) KÜHLING.

**Hubert Loescher**, Belgien, *Erzeugung von Zement oder Schlacken bezw. kohlenstoffreichem Gas*. In den üblichen Ascheschmelzöfen werden Koks- oder Braunkohlenabfälle, bituminöse Schiefer u. dgl. auf einem Bett von Bauxit, Kalkstein, metallurg. Krätzen, geeigneten Erzen, Schlacken o. dgl., geschmolzen, wobei die verwendete Heißluft nicht besonderen Winderhitzern, sondern der Heißluftleitung eines Hochofens entnommen wird, in dessen Nachbarschaft der Ascheschmelzöfen aufgestellt wird. Die neben dem Heizgas entstehenden festen Erzeugnisse werden zu Schlacken- oder Portlandzement, Schlackensteinen o. dgl. verarbeitet. Diesem Verwendungszweck entsprechend sind die zur Bereitung des oben erwähnten Bettes dienenden Stoffe auszuwählen. (F. P. 558193 vom 2/11. 1922, ausg. 23/8. 1923.) KÜ.

**Naamlooze Vennootschap Glasfabriek Leerdam voorheen Jeekel, Mijnsen & Co.**, Leerdam, Holland, *Kunststeine* für Pflaster- oder Bauzwecke werden erhalten, wenn die üblichen Rohstoffe der Glasbereitung unter Zusatz von überschüssigem, ungel. bleibendem Sand verschmolzen werden. An Stelle der Rohstoffe kann auch Abfallglas verwendet, u. es können andere Abfallstoffe wie Knochenmehl oder Ton u. außerdem Farbstoffe zugefügt werden. (E. P. 201880 vom 7/2. 1923, Auszug veröff. 26/9. 1923. Prior. 4/8. 1922.) KÜHLING.

**Rhenania Verein Chemischer Fabriken A. G. Zweigniederlassung Mannheim und Friedrich Böhm**, Mannheim, *Herstellung von Kunststeinen* unter Verwendung von Gips u.  $CaCO_2$ , 1. dad. gek., daß man aus einer Mischung, die in der Hauptsache aus  $CaCO_2$  beliebiger Herkunft, gebranntem Gips, insbesondere Estrichgips u. Traß ohne Zusatz eines besonderen Bindemittels gewonnen wird, in bekannter Weise Platten oder Steine formt. — 2. dad. gek., daß an Stelle des Estrichgipses das bei der HF-Fabrikation anfallende  $CaSO_4$  Verwendung findet. — Die Erzeugnisse zeichnen sich durch bedeutende Zug- u. Druckfestigkeit aus. (D. R. P. 382460 Kl. 80b vom 23/12. 1921, ausg. 2/10. 1923.) KÜHLING.

**Rekord-Zement-Industrie G. m. b. H.**, Frankfurt a. M., und **Oskar Tetens**, Örlinghausen, Lippe, *Herstellung von verbesserten hydraulischen Bindemitteln* nach Patenten 377098 u. 378195, dad. gek., daß die hydraul. Bindemittel mit Sulfaten u. Pb-Verbb. in mehr oder weniger äquivalenter Menge gleichzeitig versetzt werden. — Das Pb wird als Chlorid, Carbonat, Silicat o. dgl. verwendet. (D. R. P. 382527 Kl. 80b vom 10.3. 1922, ausg. 4/10. 1923. Zus. zu D. R. P. 377098; C. 1923. IV. 198; früheres Zus.-Pat. 378195; C. 1923. IV. 408.) KÜHLING.

**J. D. Riedel Akt.-Ges.**, Berlin-Britz, *Verbesserung von Mörtelbildnern oder Mörteln, Kunststeinmassen u. dgl.*, dad. gek., daß man Zement natürlichen oder künstlichen Ursprungs, Hochofenschlacken, Trasse, Puzzolane, Silicate mit bindungsfähiger  $SiO_2$ , u. leichter Reaktionsfähigkeit oder hydraul. Kalke oder gelöschte oder ungelöschte Luftkalke oder Gemische dieser Stoffe mit einer bei höherer Temp. gewonnenen, geblühten oder ungeblühten hydrat.  $SiO_2$  vermahlt u. dieses Mahlgut in bekannter Weise mit oder ohne Zusatz von Sand, Kies, Schlacke u. sonstigen üblichen Zusätzen weiter verarbeitet. — Die erforderliche hydrat.  $SiO_2$  erhält man z. B. durch Erhitzen trockener Gemische von Tonerdesilicaten mit Sulfaten, z. B.

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  auf 250–400°. Die erhältlichen Erzeugnisse sind dichter u. fester als die Mörtel, welche unter Verwendung natürlicher Infusorienerde bezw. bei gewöhnlicher Temp. gewonnener künstlicher hydrat.  $\text{SiO}_2$  hergestellt werden. (D. R. P. 382684 Kl. 80b vom 3/5. 1921, ausg. 5/10. 1923.) KÜHLING.

John Amable Vielle, Frankreich, *Staubbindemittel*. Bituminöse Stoffe, wie Asphalt, werden mit einem schweren Teer- oder Mineralöl, W. u. einem Emulsionsbildner, wie Seife, oder einem Schutzkolloid, wie Gummi arabicum, in einer Kolloidmühle dispergiert u. die Mischungen entweder unmittelbar oder nach Verdünnen mit W. zum Besprengen von Wegen benutzt. Sie können auch zwecks Herst. wasserdichter MM. mit Zement, Mörtel o. dgl. gemischt werden. (F. P. 558319 vom 12. 9. 1922, ausg. 17/7. 1923. E. Prior. 8/11. 1921.) KÜHLING.

Buffalo Refractory Corporation, V. St. A., *Feuerfeste Massen*. Graphit u. Siliciumcarbid, geschmolzenes  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder  $\text{SiO}_2$  oder eine Mischung dieser Stoffe werden, gegebenenfalls unter Zusatz eines Schmelzmittels, wie Feldspat o. dgl., mit Melasse, Pech oder Teer innig gemischt, in einem geeigneten Ofen bis zur völligen Carbonisation erhitzt, dann in ein Bad von geschmolzenem Borax, Wasserglas o. dgl. getaucht u. von neuem auf etwa 650° erhitzt. Das Erzeugnis widersteht sehr hohen Temp. u. besitzt hohe Festigkeit. (F. P. 558397 vom 8/11. 1922, ausg. 27/8. 1923.) KÜHLING.

Friedrich Biedel, Essen-Ruhr, *Herstellung von Hohlkörpern (Rohren usw.) aus Schlacke durch Härtung mit kohlen säurehaltigen Gasen*, 1. dad. gek., daß die Hohlkörper selbst nach ihrer Formung ganz oder teilweise für die Aufnahme  $\text{CO}_2$ -haltiger Abgase eingerichtet werden. — 2. dad. gek., daß einzelne zylind. oder prismat. Hohlkörper in einer fortlaufenden Reihe im Anschluß an eine  $\text{CO}_2$ -haltige Abgasleitung geformt werden, wobei der Formkern des zuletzt geformten Hohlkörpers den Abschluß bildet u. für die Durchströmung der Gase durch in Abständen in die Reihe eingeschaltete Abzweige gesorgt ist. — Die völlige Erhärtung tritt in 1–2 Tagen ein. Die Rohre sind dann gebrauchsfertig. (D. R. P. 382528 Kl. 80b vom 11/1. 1921, ausg. 4/10. 1923.) KÜHLING.

## VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

v. Cordier, *Selbsttätige Wäge und Mischvorrichtung zur Herstellung von Superphosphat*. Beschreibung der Wäge- u. Mischvorr. nach Bruhnschen Patenten der FRIEDR. KRUPP A. G. (Gewerbefleiß 102. 248–55. 1923.) JUNG.

C. Picado und E. Vicente, *Untersuchungen über das natürliche Eisenmangan als katalytischer Dünger*. (Vgl. PICADO, C. r. soc. de biologie 87. 1338; C. 1923. I. 801.) Die Vers. beziehen sich auf ein an der Küste Co tarica, sehr reichlich vorkommendes Mineral, das nach einer Analyse von G. Michaud 1,51% W., 15,86% Kieselsäure u. Silicate von Al, Ca, Mg, K u. Fe, 38,47 (direkt mit  $\text{KMnO}_4$  bestimmt) oder 37,08 (colorimetr. bestimmt) % Mn, 11,10% Fe, 0,01% P u. Spuren S enthält. Es wurde fein gepulvert mit Erde vermisch, die in Höhe von 20 cm auf die Bodenparzellen aufgetragen wurde. Dadurch wurde das Wachstum, z. T. schon durch sehr kleine Mengen, mehr oder weniger beträchtlich g-fördert bei Karotten, Hafer, Erbsen, Kartoffeln, Mais, Nelken, bei gleichzeitiger Zugabe von S auch bei Zwiebeln, nicht bei Radieschen u. Senf; bzgl. Rohrzucker u. Kaffee sind die Ergebnisse noch nicht festgestellt. In Mengen von 1:16000 u. 1:32000 beschleunigt das Mineral auch die alkoh. Gärung unter Erhöhung der Ausbeute an A. (Ann. Inst. Pasteur 37. 891–99. 1923.) SPIEGEL.

F. Eckhardt, *Der Reiskäfer, Calandra oryzae und seine Bekämpfung*. Der mit austral. Gerste eingeführte Reiskäfer ist empfindlich gegen Kälte; schon bei +8° verfällt er in Kältestarre. Tödlich wirken  $\text{CS}_2$ ,  $\text{CCl}_4$ , Trichloräthylen, HCN u. feuchter Chlorkalk. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 46. 116–19. 1923.) RAMMSTEDT.

W. B. Austin, *Unlösliche Phosphorsäure in Superphosphaten und Mischdüngern. Über Fehlerquellen bei ihrer Bestimmung.* Bei der Best. der unl.  $P_2O_5$  in Superphosphaten durch Auswaschen auf dem Filter soll die angewandte Menge W. genau 250 ccm betragen u. so gearbeitet werden, daß die Auswaschung in 20–30 Min. beendigt ist. Es kann sonst eintreten, daß infolge sekundärer Rkk. der Gehalt an unl.  $P_2O_5$  sich verändert. (Ind. and Engin. Chem. 15. 1037–38. 1923. Nashville [Tenn.]) GRIMME.

O. Butler, *Chemische, physikalische und biologische Eigenschaften von Bordeauxmischungen.* Die verschiedenen Vorschriften zur Herst. von Bordeauxmischungen werden besprochen u. der Nachweis geführt, daß allein die alkal. Lsgg. einwandfrei sind in bezug auf ihre chem., physikal. u. biolog. Eigenschaften. (Ind. and Engin. Chem. 15. 1039–41. 1923. Durham [N. H.]) GRIMME.

Karl Niedenzu, Deutschland, *Düngemittel.* (F. P. 536624 vom 10/6. 1921. ausg. 6/5. 1922. D. Prior. 23/7. 1920. — C. 1923 IV. 99) KÜHLING.

Aktiebolaget Alkaliverken (Erfinder: G. B. Angel), Trollhättan, *Düngemittel.* Das bei der Elektrolyse von Alkalichloriden entwickelte  $Cl_2$  wird in verd.  $H_2SO_4$  geleitet, die entstehende Mischsäure zur Lsg. von Rohphosphat verwendet u. aus der Lsg. Präzipitat gewonnen. (Schwed. P. 54116 vom 5/1. 1920, ausg. 28/3. 1923.) KÜHLING.

Hubert Deligny, François Coureau und Victor Valentin-Smith, Frankreich, *Superphosphat* Aufgeschlossenes Phosphat wird in Kippwagen befördert, welche in den oberen Teilen eines weiten Raums auf einer Schiene laufen, u. aus diesen durch Siebevorr. hindurch auf schräg gestellte Messer geworfen, welche sich mit großer Geschwindigkeit um eine senkrechte Achse drehen. Hierbei wird das Superphosphat sehr f. in verteilt, durch den bei der raschen Drehung der Messer entstehenden Luftzug völlig getrocknet u. zugleich in weitem Umkreis auf dem Boden des Raumes verteilt. Zusammenbacken der M. soll vermieden werden. (F. P. 558535 vom 13/11. 1922, ausg. 29/8. 1923.) KÜHLING.

Aktien-Gesellschaft für Stickstoffdünger, Knapsack b. Köln a. Rh., *Kalkstickstoff* (Oe. P. 93839 vom 10/9. 1920, au-g. 10/8. 1923. D. Prior. 12/9. 1919. — C. 1923. II. 1214.) KÜHLING.

Paul U Ducomon, Kansas City, V. St. A., *Düngemittel.* Geeignete pflanzliche, tier. oder mineral. Stoffe werden mit von Stalldünger gewonnenen Bakterien geimpft u. die M. gegebenenfalls mit gepulverten Kornähren vermischt, welche Feuchtigkeit aufsaugen. (Can. P. 229295 vom 15/2. 1922, ausg. 6/3. 1923.) KÜHLING.

Arthur Wöber und Friedrich Pichler, Wien, *Bekämpfung von Pflanzenschädlingen.* (Can. P. 228133 vom 3/4. 1922, ausg. 23/1. 1923. — C. 1923. IV. 648.) SCHOTTLÄNDER.

Furner & Eggimann, Olten, Schweiz, *Vertilgung von Ungeziefer.* Man erzeugt aus einem unschädlichen Gemenge von Holzkohle u. S, das durch Zusatz von  $CaO$  stets trocken gehalten ist, eine für eine bestimmte R.umeinheit zur Vertilgung von Ungeziefer aller Art hinreichende Menge Gas. (Schwz. P. 98967 vom 30/1. 1922, ausg. 1/5. 1923.) KAUSCH.

A. Wöber und F. Pichler, Wien, *Herstellung anorganischer Polysulfidverbindungen.* Oxyde, Hydroxyde oder Sulfide der Erdalkalien, des As, Pb oder Cu werden gegebenenfalls in Ggw. von W,  $CS_2$ , usw. mit S n. mit als Katalysatoren wirkenden Zusätzen anorgan. oder organ. Sulfide, Sulfit, Thiosulfate oder anderer S-Verbb. zusammengeschmolzen. Die erhaltenen Prodd. finden im Pflanzenschutz Verwendung. (Oe. P. 93927 vom 10/5. 1922, ausg. 10/8. 1923.) KAUSCH.

## VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

**F. Otto H. Binder**, *Über Schlagwetter und Kohlenstaubexplosionen*. Vf. gibt eine Übersicht über die verschiedenen Ursachen von Explosionen in Bergwerken an Hand von Literaturzitate. (Chem.-Ztg. 47. 435—38. 1923. Wiesbaden.) SZEGÖ.

**Maurice Derclaye**, *Anblasen der Hochöfen*. Eingehende allgemeine Angaben über die einzelnen Punkte. Ausführliche Besprechung verschiedener Beispiele. Betrachtung der zur Beschleunigung vorgeschlagenen Arbeitsweisen. (Rev. de Métallurgie 20 209—34. 1923.) PETERS.

**J. Seigle**, *Hochofengase: Beziehung zwischen der Zusammensetzung der Gase bei ihrem Aufwärtsströmen und den Reaktionen, die während des Durchgangs vor sich gehen*. Im Anschluß an frühere Betrachtungen (Rev. de Métallurgie 19. 11; C. 1922. II. 1050) wird untersucht, wie die Zus. der Gebläseluft sich je nach den herrschenden Umständen (der Menge der verbrannten oder vergasten C oder des reduzierten Erzes) ändert, u. welche Schlüsse sich aus der Zus. der Gase an verschiedenen Punkten ziehen lassen. (Rev. de Métallurgie 20. 195—205. 1923.) PE.

**Lebrun**, *Reinigung der Hälse von Bessemerbirnen durch den elektrischen Bogen*. In den unteren Teil der im Halse der Birne sich ansetzenden Sau, der zu k. ist, als daß man ihn durch Stöße von der Wand lösen könnte, führt man eine Eisenschiene mit einer sehr leicht fl. Schlacke bildenden M. ein u. läßt zu dieser von einer beweglichen Fe-Elektrode aus einen Bogen (1500—2000 Amp) übergehen. Die dadurch zerschnittene Sau läßt sich leicht ablösen. Mindestens 40% ihres Fe-Gehalts können nutzbar gemacht werden. (Rev. de Métallurgie 20. 193—94. 1923.) PETERS.

**Paul Rosin**, *Über einige Versuche an Siegerländer Röstöfen*. Anschließend an die Arbeit von OBERHOFFER u. WEYEL (Stahl u. Eisen 42. 1673; C. 1923. II. 626) wird allgemein darauf hingewiesen, daß in *Wärmebilanzen* metallurg. Öfen die Best. des Wärmeverlustes durch Strahlung u. Leitung als Differenz aus Wärmeerzeugung u. Verbrauch nicht zweckmäßig u. sogar fehlerhaft ist. Es muß in Wärmebilanzen unterschieden werden zwischen Wärmeverbrauch u. Wärmeverlust, u. die Beträge auch für letztere sollten auf Grund von Versuchszahlen ziffernmäßig festgestellt werden, insbesondere auch unter Berücksichtigung der Konstruktion des Ofens. Bei OBERHOFFER u. WEYEL sind Feuchtigkeit des Erzes u. Wandstärke der Öfen nicht berücksichtigt, so daß die Bilanz Unstimmigkeiten enthält. (Stahl u. Eisen 43. 946 bis 947. 1923.) SCHULZ.

**P. Oberhoffer und A. Weyel**, *Über einige Versuche an Siegerländer Röstöfen*. In Erwidern auf die Einwände von ROSIN (vorst. Ref.) stellen Vf. fest, daß Zweck ihrer früheren Arbeit nicht die Aufstellung einer Wärmebilanz war u. daß Feuchtigkeitsgehalte der Erze u. Wandstärke bei den beiden untersuchten Öfen gleich waren. (Stahl u. Eisen 43. 947—48. 1923.) SCHULZ.

**C. Irresberger**, *Einfluß des Aufbereitungsverfahrens auf Bindekraft und Durchlässigkeit des Formsandes*. Vf. berichtet über Verss. von C. W. H. Holmes zur Feststellung des Körnungsverhältnisses, der Bruch- u. Druckfestigkeit von Kernen sowie der Binderaufnahmefähigkeit. Ebenso wichtig für die Bewertung der Formsande wie die chem. Zus. sind die mechan. u. physikal. Eigenschaften. Die Ergebnisse der verschiedenartigen Unterss. müssen berücksichtigt werden. Die besten Sande enthalten festhaftende u. übertragbare Binder. Wird beim Mahlen eine bestimmte Zeit überschritten, so verschlechtert sich der Formsand durch zu starke Zermahlung der Körner des Binders. Eine gute Kontrolle ergibt der Binderverteilungsfaktor (Bruchfestigkeit: Binderaufnahmewert  $\times$  100). (Stahl u. Eisen 43. 297—301. 1923.) PETERS.

**P. Oberhoffer und J. Welter, Beitrag zur Kenntnis des Temperprozesses.** Beim Glühfrischen sinkt die Kerbzähigkeit mit steigendem S-Gehalt. Sie ist höher bei starkem Tempermittel (Roteisenstein) als bei schwachem (Walzsinter). Eins von mittlerer Wrkg. ergibt bei gesteigerter Glühtemp. gegenüber dem starken Tempermittel eine hohe Kerbzähigkeit, die mit dem S-Gehalt wächst. Diese Steigerung wird durch Mn derart herabgesetzt, daß die Kerbzähigkeit bei 0,35% S + 0,5 — 0,6% Mn etwa gleich der bei 0,15% S + praktisch 0% Mn ist. Für den Zusammenhang zwischen C- und S-Gehalt einerseits, der Zähigkeit andererseits ergibt sich, daß letztere bei geringer Entkohlung hauptsächlich durch den gebundenen C bestimmt wird, während mit fortschreitender Entkohlung der die Zähigkeit vermindernde Einfluß des S herrschend wird gegenüber den Einflüssen der Temperkohle u. des gebundenen C, die dann annähernd gleiche Werte annehmen. S-freier Guß ist gekennzeichnet durch die Übergangzone mit Perlit in scharfer Abgrenzung vom völlig C-freien Rand. — Die oxydierte Randschicht oder „Haut“ besteht (bei 1030°) aus 2 Zonen, einer äußeren gröbern, die durch Überoxydation infolge zu hoher Glühtemp. oder zu hohem O-Gehalt des Tempermittels entsteht, u. einer innern feinnetzigen, die in jedem Temperguß vorkommt. Zwischen beiden Zonen, die frei von den im Fe primär vorhanden gewesenen Sulfideinschlüssen sind, treten mitunter Ansammlungen von S, in der Haut öfter durch nachträgliche Diffusion hingelangte braungelbliche Einschlüsse von S oder messinggelbem FeS<sub>2</sub> auf. Es dürfte ein FeS-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Eutekticum entstehen. Im feinnetzigen Oxydband tritt Perlit auf, der schroff nach innen zu absetzt. Hauptträger der Entkohlung ist wahrscheinlich fein verteiltes FeO, das in das Fe diffundiert. (Stahl u. Eisen 43. 105—10. 301—6. 1923. Aachen, Techn. Hochsch.) PETERS.

**K. P. Grigorovitch, Versuche zur Erzeugung von Ferrowolfram.** (Übersetzung eines Vortrages vor dem 1. Kongreß der russ. Metallurgen von LÉON DOUGLATCH.) Von den Ausgangstoffen wird japan. Scheelit mit 4,14% S (3,62% FeS<sub>2</sub>) durch 2-std. Rösten bei 800° auf 0,07% S gebracht. Der elektr. Drehofen wird mit MgO ausgekleidet, denn W geht nicht als WO<sub>3</sub>, sondern als WO in die Schlacke, so daß bei saurer ein Verlust von 15—20% u. mehr W eintritt. Aus einer Beschickung mit 24,6 kg Scheelit (68,8% WO<sub>3</sub>), 7 kg Eisendrehspänen, 4,3 kg Holzkohle, 0,41 kg CaO u. 4,5 kg Sand läßt sich der W-Gehalt der Schlacke auf 0,65% herabdrücken, wenn man je nach Bedarf CaO oder SiO<sub>2</sub> zufügt u. außerdem Reduktionsmittel (aus bestem Petroleumkoks) einführt. Das pastige Ferrowolfram (16 kg) enthielt 75% W. Bei der Verarbeitung von russ. Wolframit sank der Gehalt der Schlacke von 10% nach 6 Stdn. auf 1% nach 8 Stdn. Die Endschlacke muß leicht u. hellblau sein. (Rev. de Métallurgie 20. 183—8. 1923.) PETERS.

**F. H. Hurren, Ausschuß bei schmiedbarem Guß.** Vorsichtsmaßregeln. Ausschuß durch Schwinden, Seigern, bei weichem Guß, beim Anlassen, durch fehlerhaften Kuppelofenbetrieb. (Metal Ind. [London] 22. 346. 373. 1923. Coventry.) PE.

**O. Bauer und K. Sipp, Versuche zur Klärung der Abhängigkeit der Schwindung und Lunkerung beim Gußeisen von der Gattierung.** Es wurden 4 Reihen von Gußeisenproben hergestellt derart, daß unter möglicher Konstanzhaltung der übrigen Komponenten in jeder Reihe eine der folgenden variiert wurde: Si, Mn, P, S. Außerdem wurde von jeder Zus. je eine Probe h. u. k. vergossen. Die Proben wurden auf Schwindung, Außen- u. Innenlunker, Raumgewicht, Biegefestigkeit u. Gefüge untersucht. Die von anderer Seite betonte Tatsache, daß das Gesamt-schwindungsmaß durch Graphitabscheidung verringert wird, wurde bestätigt gefunden. Si u. P setzen daher infolge Begünstigung der Graphitabscheidung die Schwindung herab, während die die Graphitabscheidung erschwerenden Elemente Mn u. S die Schwindung erhöhen. In entsprechender Weise setzt auch h. Vergießen infolge der dadurch bedingten langsamen Abkühlung u. entsprechenden

größeren Graphitabscheidungen das Gesamtschwindmaß herab. Umstände, die die Schwindung vermindern, verringern auch die Neigung zur Lunkerbildung, auf deren Größe u. Art vor allem die Gießtemp. großen Einfluß hat; h. vergossene Proben zeigten Lunkerräume von größerem Vol., die aber ausschließlich Außenlunker waren, während k. vergossene fast immer Innenlunker bildeten. (Stahl u. Eisen 43. 1239—46. 1923.)

SCHULZ.

**Reinh. Kühnel**, *Entmischungserscheinungen an Gußstücken*. Der u. Seigerung entgegengesetzte Entmischungen in *Rotgußstücken* u. Verss. zu ihrer Beeinflussung werden beschrieben. Die Entmischungen werden zurückgeführt auf das Herauspressen fl. eutekt. MM. aus dem Kern durch die bereits schwammartig erstarrte Außenzone, so wie auf Zugwrkkg. bei der Schwindung. Auf die letztere Ursache wird auch der „umgekehrte Hartguß“ beim Eisenguß zurückgeführt. (Gießereiztg. 20. 407—11. 1923.)

SCHULZ.

**Paul Oberhoffer und Fritz Koerber**, *Das Verhalten des Mangans im basischen Herdfrischverfahren*. Die noch strittige Frage, von welchen Umständen bei der Herst. von Stahl die Rückführung des Mn aus der Schlacke in das Bad abhängt, wird zu lösen versucht durch Verss. über den Einfluß der Basizität der Schlacke, des Zusatzes von Eisenoxyden in Form von Erz, der Menge u. Form des Mn im Einsatz u. des C-Gehalts im Bade. Für sich allein ausschlaggebend sind in der Schlacke weder ihre Basizität noch ihr reduzierbarer O im Verhältnis zum C. Möglicherweise hat eine gewisse Bedeutung der Anteil des O<sub>2</sub> der Verbrennungsluft, der die unmittelbare Oxydation des C im Bade unterstützt. Einem Höchstwert von Mn im Bade entspricht ein Mindestwert von Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in der Schlacke. — Die Schmelzdauer ist dem nach dem Einschmelzen vorhandenen C-Gehalt und dem gesamten zur Verbrennung gebrachten direkt, dem in der Zeiteinheit verbrannten u. der minutlichen Temperaturerhöhung des Stahlbades umgekehrt proportional. — Die Erhöhung der Temp. des Bades steht wohl in innerem Zusammenhang mit der Verbrennung des C, die der Schlacke in keinem mit der Schmelzdauer. — Mit steigender Gießtemp. dürften Festigkeit u. Dehnung abnehmen. Mn u. C tragen daran nicht die Schuld. (Stahl u. Eisen 43. 329—34. 1923. Aachen u. Ingolstadt a. d. D.)

PETERS.

**A. H. Leblond**, *Über die dauernden Deformationen der Metalle*. Zug oder Druck deformiert Stahl, wenn die Elastizitätsgrenze überschritten ist, nach Gleitflächen, die um 45° gegen die Beanspruchungsrichtung geneigt sind. Das Gleiten ist unabhängig von der Schnelligkeit der Kraftwrkg., erfolgt ohne Reibung, ist bei weichem Stahl u. Cu vollständig, beginnt bei sehr hartem Stahl vor dem Bruch. (Rev. de Métallurgie 20. 250—56. 1923.)

PETERS.

**Defosse**, *Magnetisierungen und Molekularumlagerungen des Stahls beim Zug*. — *Elastizitätsgrenze*. (Bemerkungen zu den Unterss. von FRAICHET, Rev. de Métallurgie 20. 32; C. 1923. I. 1106.) Wahrscheinlich ist der Punkt, von dem ab die Permeabilität sinkt, derjenige, bei dem die ersten dauernden Molekularänderungen auftreten. Dies könnte bei der unter der scheinbaren Elastizitätsgrenze liegenden wahren sein. (Rev. de Métallurgie 20. 268—9. 1923.)

PETERS.

**F. Verdeaux**, *Notiz über einen Versuch mit absichtlich über die Entmischungstemperatur erhitztem Werkzeugstahl*. Ein auf 1240° erhitzter u. schnell abgekühlter Stahl mit 0,85% C. erwies sich dauerhafter als auf gewöhnliche Weise behandelter. Ob ein Zufall vorliegt oder nicht, bleibt anzuklären. (Chaleur et Ind. 4. 325—6. 1923.)

PETERS.

**M. Sauvageot und H. Delmas**, *Über die Härtungsfähigkeit des extraweichen Stahls bei sehr hoher Temperatur*. Es wurden Abschreckverss. mit Stahl mit 0,064 bis 0,20% C u. 0,065—0,73% Mn zwischen 950 u. 1450° gemacht. Die Härtung hängt wahrscheinlich nicht mit der  $\gamma$ - $\delta$ -Umwandlung des Fe zusammen. Mit abnehmen-

dem C-Gehalt steigt die krit. Härtungstemp. sehr schnell u. erreicht den F. bei etwas weniger als 0,09% C (bei 0,33% Mn). Zugleich nimmt die Härte des Martensits ab. Dadurch erklärt es sich, daß es sogar bei den höchsten Temp. unmöglich ist, reines Fe zu härten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1310—11. 1923.)

SAHMEN.

**Raffaele Ariano**, *Über das Tempern von Stahl*. Auf Grund eingehenden Studiums des Schrifttums u. eigener Verss. stellt Vf. folgende Theorie auf:  $\alpha$  Eisen kann in 2 Formen vorkommen, der n. bei gewöhnlicher Temp. stabilen, harten u. magnet.  $\alpha_1$ -Form, welche C aufzulösen vermag, u. der  $\alpha_2$ -Form, welche bei 370° entsteht, sehr plast. ist u. kein Lösungsvermögen gegen C mehr zeigt. *Martensit* ist eine Lsg. von Eisencarbid in  $\alpha_1$ -Eisen, bei gewöhnlicher Temp. stabil u. bildet sich bei schnellem Abkühlen des Stahles. Bei langsamem Abkühlen entsteht *Perlit*, bei plötzlichem Abkühlen *Austenit*. (Giorn. di Chim. ind. ed appl. 5. 448—52. 1923. Mailand.)

GRIMME.

**Franz Rapatz**, *Schieferbruch und Flockenbildung*. Zusammenfassender Bericht über die im Schrifttum bis Ende 1921 erschienenen Angaben. Beide Erscheinungen finden sich am häufigsten in Querzerreißeisen u. sind, trotzdem sie häufig durcheinander geworfen werden, nach Art u. Ursache voneinander verschieden. Schieferbruch (früher auch als *Holzfaserverbruch* bezeichnet) tritt in verschiedenen Abarten, aber stets nur im geschmiedeten u. gewalzten Werkstoff u. fast ausschließlich im Kern auf. Im sauren Ofen erzeugte Stähle neigen weniger zum Schieferbruch. Als Ursachen kommen in Betracht: Lunker, Blockseigerungen, Phosphorseigerungen, Gasblasenseigerungen, Einschlüsse. Vermeidung ist möglich durch sorgfältiges Schmelzen, Guß kleiner Blöcke, im *Nickelstahl* durch Niedrighalten des C-Gehaltes (bei über 2,5% Ni nicht über 0,3% C). Flocken sind metall. glänzende, meist rundliche, scharf abgegrenzte Stellen im n. Stahlbruch; sie finden sich in allen Bearbeitungszuständen, auch in Gußblöcken. Die Ursache ist noch nicht geklärt: verantwortlich werden von verschiedenen Forschern gemacht: Fremde Einschlüsse, Ferritabsonderungen, Schrumpf- u. Spannungsrisse, Schmieden bei zu hoher Temp. Demgemäß sind auch die zur Verhütung empfohlenen Maßnahmen verschieden: Oxydfreier Einsatz u. besondere Verf. zur Desoxydation des geschm. Stahles, besondere Glühbehandlung u. andere mehr, ohne daß sie aber durch Erfolge belegt werden können. (Stahl u. Eisen 43. 1199—1202. 1923.)

SCHULZ.

**P. Oberhoffer** und **A. Heger**, *Zerstörbarkeit des Primärgefüges in technischen Eisensorten*. Der als Primärgefüge bezeichnete chem. heterogene Aufbau fester Lsgg., der begründet ist in dem mangelhaften Diffusionsvermögen der Legierungselemente (bei Stahl insbesondere P u. S), kann in techn. Eisensorten durch sehr langes (60 Stdn. u. mehr) Glühen zwischen 1100 u. 1300° zerstört werden. Die verschieden lange erforderliche Glühdauer hängt in erster Linie ab von der Größe der Heterogenität; am schnellsten ist globulit. u. dendrit. Gefüge auszugleichen; beim primären Zeilengefüge gereckten Stahles geht der Ausgleich um so schneller, je feiner die Zeilen sind; den längsten Widerstand leisten Gasblasenseigerungen. Die Ausgleichbehandlung ergab bei globulit. u. dendrit. Primärgefüge eine Steigerung der Bruchfestigkeit, Kerbzähigkeit, Dehnung u. Einschnürung. Bei der Zerstörung primären Zeilengefüges ist der Einfluß auf die physikal. Eigenschaften geringer. Bei den langen hohen Glühungen trat, als diese in N. durchgeführt wurden, C-Verlust u. N-Zunahme im Stahl auf. Zusammenstellung der Literatur über Primärkristallisation. (Stahl u. Eisen 43. 1151—55. 1923.)

SCHULZ.

**F. R. Lowe**, *Die Aluminiumfabrikation. Darstellung des Hydroxyds und Oxyds*. Vf. beschreibt kurz die in der Literatur weniger berücksichtigten Abschnitte der Al-Gewinnung: die Varietäten des Bauxits, Bedeutung des Gehaltes an freier SiO<sub>2</sub> im Bauxit, Darst. u. Zers. des Na-Aluminats, Calciniierung des Al(OH)<sub>3</sub>, Wiedergewinnung

u. Aufarbeitung der Abfallaugen u. Nutzbarmachung der „Rotschlamm“-Rückstände. (Chem. Trade Journ. 73. 361—62. 1923.) NITSCHKE.

Albert Portevin, *Das Treiben der Messingstücke. Rolle des Hartschlagens.* Vf. untersucht Becher von derselben Form, die nach 9 verschiedenen Verff. aus demselben Messingblech getrieben worden sind, an verschiedenen Stellen u. auf verschiedenen Stufen der Herst. mikrograph. u. schließt daraus auf die Festigkeit u. die Art der Herst. Im besonderen wird die Herst. von Patronenhülsen unter Zugrundelegung des Grades der Streckung des Messingblechs betrachtet. (Rev. de Métallurgie 20. 320—29. 1923.) PETERS.

B. Genders, *Der Stanzfehler in Messingstäben, die mit einer zusammengesetzten Stanze ausgestoßen werden.* Der Fehler, der sich von der Mitte nach außen etwa U-förmig erstreckt, besteht bei Verwendung von Stanzen mit 2 oder 3 Löchern, wie bei der von solchen mit 1 Loch (Journ. Inst. Metals 26. 237; C. 1923. II. 247) aus Fremdstoff u. Oxyd, an vielen Stellen umbüllt von einer  $\beta$ -freien (d. h. teilweise entzinkten) Schicht, u. kommt dadurch zustande, daß die Haut des Barrens trichterförmig nach innen gedreht wird. Er tritt nur an einem Teil des Stabes auf. (Metal Ind. [London] 22. 366—7. 1923. Woolwich, Research Dept.) PETERS.

Léon Guillet, *Die Sonderaluminiumbronzen: Die Aluminiumbronzen mit Phosphor, Magnesium und Kobalt.* 2. Mitt. (1. Vgl. Rev. de Métallurgie 20. 130; C. 1923. II. 903.) I. *P-Al-Bronzen.* Die Mikrostruktur von Cu-Al (mit durchschnittlich 88,6% Cu, 9,3 Al, 1,7 Fe) zeigt bei 0,20% P nach Ätzen mit saurem FeCl<sub>3</sub> bläuliche Krystalle, die aber wohl durch Fe veranlaßt sind, bei 0,36 u. 0,60% P neben diesen einen schwarzen Gefügeteil. Die mechan. Eigenschaften werden schädlich beeinflußt. — II. *Mg-Al-Bronzen.* In der Mikrostruktur von Cu-Al (89,6 Cu; 10,9 u. 7 Al) treten bei 0,5 u. 1% Mg Spuren, bei 2,8% größere Mengen eines neuen Gefügeteils, wohl Cu<sub>2</sub>Mg, auf, der in letzterem Falle in ein Eutektikum tritt. Schon 0,5% Mg macht äußerst brüchig. — III. *Co-Al-Bronzen.* Co wirkt auf Cu-Al (etwa 90% Cu; 9 u. 6,6 Al) ähnlich wie auf Messing (Rev. de Métallurgie 17. 494; C. 1920. IV. 713). Bei 0,4% Co bleibt die Mikrostruktur erhalten. Bei 0,9 u. 3% erscheinen netzförmig vereinigte Nadeln (vielleicht CoAl<sub>3</sub>). Umwandlungstemp. beim Erhitzen 550°, Abkühlen 520°. Dehnung u. Kerbzähigkeit sind selbst bei wenig Co niedrig. Letztere steigt zwar beim Anlassen (800°), bei dem CoAl<sub>3</sub> nicht zu verschwinden scheint. Aber Co bleibt schädlich. (Rev. de Métallurgie 20. 257 bis 261. 1923.) PETERS.

F. C. Livermore, *Notizen über Manganbronze.* Die Legierung ist in Wirklichkeit ein Messing (55—60% Cu, 35—40 Zn), das durch kleine Mengen Fe (1—1,5%), Mn (0,25—3%) u. Al (bis 1%) fester u. dichter gemacht ist. Mn (in erstklassiger Bronze bis 0,5%) dient nur zur Einführung des Fe, meist als Cu-Fe-Mn. Man legt dieses oder Fe-Mn in kleinen Spänen auf Holzkohle in einem Graphittiegel, fügt fein verteiltes Fe zu, füllt den Tiegel mit Cu, schm. möglichst schnell unter C, trägt Al, dann Zn ein, rührt, streicht ab, gießt u. schm. um. Es wird bei möglichst niedriger Temp. im Koks- oder Gasofen, bei Herst. geringerwertiger Sorten aus Abfällen im Flammofen gearbeitet. Wählt man im letztern Falle die Zus. der Beschickung richtig, so läßt sich eine gesunde, gleichförmige u. auf gewöhnliche Weise gießbare Legierung erzeugen. — Bei 55,18% Cu, 41,54 Zn, 1,04 Fe, 0,91 Mn, 0,48 Al, 0,51 Sn, 0,34 Pb ist die Zugfestigkeit 54,4 kg/qmm, Fließgrenze 39,4 kg/qmm, Dehnung 21%. Pb kann bis zu 0,75% zugegen sein, wird aber meist unter 0,5% gehalten. (Metal Ind. [London] 23. 85—86. 1923.) PETERS.

J. E. Hurst, *Eine Notiz über Weißlagermetallegerungen.* Die Struktur der Sn-Pb-Sb Cu-Lagermetalle, große kubische Krystalle des harten Gefügeteils in einer dunkeln Grundmasse, zeigt sich ohne Ätzung bei normalem Fahren nur an

den Stellen, an die die Welle unmittelbar angreift. Bei übermäßiger Geschwindigkeit reiben sich von den harten Krystallen feine Teilchen ab, die, im Schmiermittel aufgeschwemmt, die Oberfläche im Relief schleifen u. so eine ähnliche Struktur erzeugen. (Metal Ind. [London] 22. 357—58. 1923.) PETERS.

**Calorisieren** ist eine Art Zementieren durch Erhitzen von Metallen (Fe u. Stahl auf 900—950°, Cu u. Messing auf 700—800°) in einem hauptsächlich aus fein verteiltem Al u. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bestehenden Gemenge in Retorten, durch die inertes Gas strömt. Auf eine harte Oberflächenschicht von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> folgt nach innen eine immer ärmer an Al werdende Legierung. Wegen der erstern wird das Werkstück schon vor dem Calorisieren möglichst weit bearbeitet. Soll es nachträglich gehämmert oder gebogen werden, so muß dies in heller Rotglut erfolgen. Sehr gut eignet sich weicher Stahl (namentlich nach mechan. Bearbeitung) zum Calorisieren; weniger gut Gußeisen mit freiem C u. Graueisen. Cu kann nach der Behandlung Al-Bronze ersetzen. Calorisieren verhindert den Angriff der Metalle durch Atmosphärien bei gewöhnl. Temp. (auch Rosten) nicht; ist aber wertvoll als Schutzmittel gegen Oxydation bei hoher Temp. u. gegen Essengase, besonders SO<sub>2</sub>; verleiht Cu u. Messing gute Widerstandsfähigkeit gegen NaCl-Lsg. u. gewisse Säuren. Weicher Stahl hält sich nach dem Calorisieren 50mal länger bei 500—700° als nicht behandelter, 30mal bei 700—850°, 5—10mal bei 850—1000°, 2—5mal bei 1000—1100°. Die Lebensdauer von bestem Schmiedeeisen ist etwa 10% kürzer. (Metal Ind. [London] 22. 368—70. 1923.) PETERS.

**F. C. Edwards**, *Niederhalten eines großen Kerns aus trockenem Sande*. Einrichtung, das Emporsteigen des Gießkerns im fl. Metall zu verhindern, durch Benutzung der Form als Widerlager, unter Erleichterung des Abziehens der Gase u. der Entfernung des Kerns u. der Kerneisen. (Metal Ind. [London] 22. 511—12. 1923.) PETERS.

**Lebrun**, *Bemerkungen über das elektrische Schweißen des Gußeisens*. Man nimmt Si-reiche Elektroden aus grauem Roheisen u. ersetzt in dem zur Schweißstelle übergehenden Metall den C, der während des Schmelzens der Elektrode im Bogen verbrennt, am einfachsten durch Umhüllen der Elektrode mit Graphit oder Holzkohle. So wird die bei Stahl- oder nackten Gußeisenelektroden eintretende Ablagerung von weißem Roheisen auf der Schweißstelle verhütet. Damit dies von Anfang an geschieht, müssen die zu verschweißenden Stücke auf mindestens 600° vorerhitzt werden. Dies wird unnötig oder eine niedrigere Temp. genügt, wenn der C in Form einer im Bogen schm. Verb., vorteilhaft mit Si, angewendet wird. (Rev. de Métallurgie 20. 248—49. 1923.) PETERS.

*Wie können die sehr schädlichen Folgen der Beizbrüchigkeit verschiedener Metalle verhindert werden?* Die die Beizbrüchigkeit verursachende Aufnahme von H<sub>2</sub> wird in Zusammenhang gebracht mit der äußeren Behinderung des Entweichens der Gasblasen u. entsprechende Maßnahmen zur Abhilfe empfohlen. (Metal 1923. 85—86.) SCHULZ.

**V. Weinod**, *Die Herstellung emaillierter Anzeigetafeln*. Beizen der Bleche in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Aufbringen der Grundglasur, Schablonieren der Buchstaben oder Zeichnungen. (Metal Ind. [London] 22. 365. 1923.) PETERS.

**Heinz Bablik**, *Über die Grundlagen des Verbleiens*. Beim Verbleien von Eisenblechen zum Zweck des Korrosionsschutzes haftet zuweilen das Pb schlecht, da es im Gegensatz zum Zn mit Fe keine Legierung eingeht, sondern nur durch Adhäsion haftet. Zur Verhütung des Fehlers muß die Blechoberfläche durch geeignete Beizfl. von Oxyden befreit werden, durch die aber das Metall nicht angegriffen wird. Ferner sollen die Bleche unmittelbar nach dem Beizen weiter verarbeitet werden. Dem Pb-Bad wird etwas Sn oder 2—6% Sb, sowie Fe-Drehspäne

zugefügt, es soll außerdem nicht zu hoch erhitzt werden. (Stahl u. Eisen 43. 1155—56. 1923.)

SCHULZ.

**B. Zschokke**, *Über ein neues Verfahren des Rostschutzes für Eisen und Metallkonstruktionen*. In dest. u. weichem W. bleibt Fe unbegrenzt rostfrei, wenn man 0,1—0,2%,  $K_2CrO_4$  oder  $Na_2C_2O_4$  zufügt u. durch  $Na_2CO_3$  schwach alkal. macht. Verpackungstoffe werden mit einer Lsg. aus 70% W., 30% Glycerin, 2—3%  $K_2CrO_4$  u. 2%  $Na_2CO_3$  getränkt. Zu Meerwasser werden 2%  $Ca(OH)_2$  u. 0,5%  $K_2Cr_2O_7$  gesetzt. — Metallkonstruktionen werden mit einer Emulsion aus Fett u. dem halben bis demselben Gew. 4—5%ig.  $K_2CrO_4$ -Lsg., solche, die dem Meerwasser ausgesetzt sind, mit Kalkmilchemulsion, die beide fest haften, bedeckt. Der Mennigeanstrich wird vorteilhaft durch einen aus sehr fettem Ton, der mit 5%ig.  $K_2CrO_4$ -Lsg. angerührt ist, ersetzt. Darauf kommt ein Farbanstrich mit Teer u. auf diesen einer mit Leinöl als Grundlage. — *Armierter Beton*, der nicht schon an sich rostwiderstandsfähig ist, wird es durch 26% einer 2%ig.  $K_2Cr_2O_7$ -Lsg., die man beim Anrühren des Betons verwendet, oder mit der halbf. angemachter Zement zur Umkleidung der Armatur benutzt wird. Das Abbinden u. die Festigkeit des Zementmörtels leiden durch beträchtliche Mengen Cr-Salz nicht. Solche Mischungen sind in vielen Fällen Anstrichen mit organ. Stoffen vorzuziehen für Metallteile, die unter W. stehen. (Rev. de Métallurgie 20. 165—74. 1923. Eidgenöss. Materialprüfungslab.)

PETERS.

**J. Kent Smith**, *Nichtrostende Metalle*. Der Schutz gegen Atmosphärien durch vollständige Änderung des Systems wird besonders für Stahl, Fe u. Neusilber besprochen. (Metal Ind. [London] 22. 371—72. 1923.)

PETERS.

**Robert Stumper**, *Die Korrosion des Eisens in Gegenwart von Eisensulfür*. Um den Einfluß eines S-Gehaltes im Fe auf die Korrosion festzustellen, verglich Vf. die Gewichtsabnahme von Thomasstahl mit u. ohne Berührung mit FeS in Leitungswasser u. in stark chloridhaltigem Mineralwasser. Eben solche Vers. machte er mit grauem Gußeisen in 1%ig. NaCl-Lsg. Durch die Berührung mit FeS wurde die Gewichtsabnahme auf das 1,68- bis 4,7-fache gesteigert. Folglich ist die Wrkg. des FeS ein elektrochem. Vorgang. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1316—17. 1923.)

SAHMEN.

**Kenneth M. Watson**, *Eine Studie über die Korrosion an der Wasserlinie*. Metalle, die zu einem Teil in korrodierende Fl. eintauchen, werden an der Grenzlinie Luft-Fl. (allgemein als Wasserlinie bez.) gewöhnlich besonders stark angegriffen, was bislang meist einem besonders hohen Sauerstoffgehalt der oberen Flüssigkeitsschichten zugeschrieben wurde. Durch Vers. mit Zn, Cu u. Bronzen in verschiedenen Säuren u. Salzlsgg. konnte aber nachgewiesen werden, daß diese Erklärung nicht zutrifft. Der Wasserlinienangriff ist vielmehr darauf zurückzuführen, daß an der Metalloberfläche eine Schicht von schwereren Korrosionsprodd. nach abwärts strömt, wodurch an der Wasserlinie dem Metall immer von neuem frische weniger verbrauchte Angriffalgg. zugeführt wird, während der Angriff an der übrigen Oberfläche durch die mehr verbrauchte Lsg. langsamer geschieht. Beim Angriff von Anoden in Elektrolyten tritt die Wasserlinienkorrosion nicht auf, da hier der Einfluß des elektr. Stromes den der Strömung überwiegt, ebenso kann kräftige Gasentw. die Strömung aufheben oder sogar umkehren u. so die Wasserlinienkorrosion unterbinden. (Trans. Amer. Electr. Soc. 44. 195—202. 1923. Madison [Wisc.])

SCHULZ.

**G. H. Wigton**, Eureka, und **S. M. Seddon**, Salt Lake City, Utah, übert. an: **Chief Consolidated Mining Co.**, Eureka, Utah, *Behandlung von Erzen*. Um flüchtige Bestandteile aus siliciumhaltigen Erzen, insbesondere oxydierten oder teilweise oxydierten Pb-, Au- u. Ag-Erzen, zu entfernen, werden die zerkleinerten Erze bei

einer oberhalb 1700° F. u. unterhalb des F. liegenden Temp. einem Strom eines oxydierenden Gases ausgesetzt, aus dem dann die flüchtigen Metalle abgeschieden werden. (E. P. 201879 vom 15/1. 1923, Auszug veröff. 26/9. 1923. Prior. 5/8. 1922.)  
OELKER.

Eltoft Wray Wilkinson, San Francisco, übert. an: Minerals Separation North American Corporation, New York, *Erzkonzentration*. (A. P. 1398990 vom 31/12. 1918, ausg. 6/12. 1921. — C. 1923. II. 326 [Minerals Separation Ltd. u. E. W. WILKINSON].)  
KÜHLING.

Charles S. Bradley, Nyack, N. Y., *Gewinnung von Metallen aus Erzen u. dgl.* CuO oder andere Metalloxyde enthaltende Erze werden der Einw. von CaCl<sub>2</sub> u. SO<sub>2</sub> in wss. Lsg. unterworfen, wobei das Metall als Chlorür in Lsg. geht, die dann von der Gangart getrennt wird. (Can. P. 228783 vom 3/12. 1921, ausg. 20/2. 1923.)  
OELKER.

Arthur James Moxham, V. St. A., *Aufarbeitung von Silicaterzen*. Die metall. Anteile der Erze werden durch ein Mittel gel., welches die SiO<sub>2</sub> nicht angreift, vorzugsweise durch verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, u. dann nach im wesentlichen bekannten Verff. getrennt. Z. B. wird eine in der erwähnten Art gewonnene Lsg., welche die Sulfate des Fe, Al, V, Ni, Mn usw. neben H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> enthält, zur Trockne verdampft u. bei Temp. geglüht, bei denen die Sulfate des Fe, Al u. V unter Entweichen von SO<sub>2</sub> in Oxyde übergehen, während NiSO<sub>4</sub> u. MnSO<sub>4</sub> beständig sind. Die entweichenden SO<sub>2</sub>-Dämpfe werden in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aufgefangen. Beim Auslaugen des Glührückstandes gehen NiSO<sub>4</sub> u. MnSO<sub>4</sub> in Lsg. u. werden mittels Oxalsäure getrennt. Der Rückstand wird mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> gemischt, geglüht u. dann ausgelaugt, wobei Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zurückbleibt. Die Lsg., welche Al, V u. H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> enthält, wird mit CO<sub>2</sub> gesätt., wobei Al(OH)<sub>3</sub> fällt, u. das Filtrat zwecks Trennung von V u. H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> geglüht. (E. P. 558159 vom 31/10. 1922, ausg. 23/8. 1923. A. Prior. 3/3. 25/7. 14/8. u. 4/10. 1922)  
KÜHLING.

Wilson Bennett, Wellington, Neu-Seeland, *Nicht rostende Eisenlegierung*. Es wird einerseits fl. Roheisen bereitet u. teilweise gereinigt, andererseits Chromerz in einem elektr. Ofen reduziert u. das Erzeugnis gereinigt, hierauf Fe u. Cr in einer zugleich als Lichtbogen- u. Widerstandssofen wirkenden Vorr. gemischt u. reduziert. (A. P. 1458568 vom 4/12. 1922, ausg. 12/6. 1923.)  
KÜHLING.

William Ludlow Estabrooke, Yonkers, und Daniel Dana Jackson, Borough of Brooklyn, V. St. A., *Verminderung oder Entfernung des Schwefels aus Eisen oder Stahl*. (D. R. P. 384375 Kl. 18b vom 20/7. 1921, ausg. 29/10. 1923. — C. 1922. IV. 1033.)  
OELKER.

W. B. Saltrick, Purley, Surrey, England, *Schnell- oder Werkzeugstähle*, welche außer Fe u. C gewisse Legierungsmetalle, wie W, Cr, Mo, V oder Co enthalten, werden hergestellt, indem man Erze oder Verbb., welche einige jener Metalle oder alle enthalten, mittels eines Si enthaltenden Reduktionsmittels in einem Ofen reduziert u. das Prod. dem Fe Schmelzbade zusetzt. Als Reduktionsmittel können z. B. verwendet werden: Si, Ferrosilicium, Silicide des Ca, Al, B oder Mg, oder Si-Legierungen des Mg, Al u. Ca. Die betreffenden Erze u. Reduktionsmittel werden vorzugsweise in Brikettform oder in dünne Eisenbehälter verpackt zur Anwendung gebracht. Die so erhaltenen Legierungen können durch Verbb., wie Chromit oder Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, oder durch Verblasen raffiniert werden. Schließlich kann die endgültige Zus. der Legierungen durch Zusatz von Fe-Legierungen mit hohem C-Gehalt vor oder nach der Raffination nach Wunsch reguliert werden. (E. P. 201589 vom 7/3. 1922, ausg. 30/8. 1923.)  
OELKER.

William Lawrence Turner, Atherstone, England, *Ausgangsstoff zur Herstellung von nicht oxydierbarem Chromstahl* aus Fe-Erz- u. Chromoxydgemisch nach dem aluminotherm. Verff., dad. gek., daß das Fe-Erz- u. Chromoxydgemisch einen

bestimmten C-Gehalt aufweist. — Es können nicht nur kohlenstofffreie, sondern auch schwach kohlenstoffhaltige Chromstähle von im voraus bestimmtem C-Gehalt hergestellt werden, die eine für die Bearbeitung (Biegen, Strecken, Ziehen, Pressen, Schmieden usw.) genügende Weichheit aufweisen. (D. R. P. 382500 Kl. 18b vom 30/12. 1920, ausg. 4/10. 1923. E. Prior. 19/6. 1917.) OELKER.

Soc. Anon. des Hauts Fourneaux Forges et Aciéries de Pompey, Paris, *Manganstahl*. Phosphorfreies Gußeisen mit einem hohen Gehalt an Mn, z. B. hochmanganhaltiges Spiegeleisen, wird geschmolzen u. in einem bas. oder neutralen Konverter mit oder ohne Zusatz von kleinen Mengen Kalk verblasen, bis der gewünschte Gehalt des Fe an C erreicht ist. Die Fertigstellung des Stahls kann in einem Martin- oder einem elektr. Ofen erfolgen. — Etwa oxydiertes Mn kann durch Behandlung der Schlacke in einem Gebläseofen wiedergewonnen werden. (E. P. 201539 vom 3/7. 1923, Auszug veröff. 19/9. 1923. Prior. 31/7. 1922.) OELKER.

A. H. Coplan, Ottawa, Canada, *Stahl*. Zur Herst. eines *Nickelchromstahls* mit niedrigem C-Gehalt, schm. man Fe-Abfälle in einem geeigneten Ofen, entfernt aus der Schmelze vermittelst einer oxydierenden Schlacke C, Si, S u. P u. fügt eine solche Menge Ferrochrom, dessen C-Gehalt auf etwa 3% reduziert ist, hinzu, daß der C-Gehalt des erzeugten Stahles nicht mehr als 0,15% u. der Cr-Gehalt 1,25% beträgt. Schließlich setzt man der Schmelze noch 2% Ni hinzu. Durch Zusatz einer kleinen Menge Ferrosilicium u. eines kleinen aus 50% Al u. 50% Ferrotitan bestehenden Metallklumpens gerade vor dem Gießen kann der Stahl raffiniert werden. (E. P. 202181 vom 4/9. 1922, ausg. 6/9. 1923.) OELKER.

F. M. Becket, übert. an: *Electro Metallurgical Co.*, New York, *Stahllegierungen*. Stähle, welche eine solche Menge S enthalten, daß sie zur Rotbrüchigkeit neigen, d. i. etwa 0,05% u. mehr, werden zwecks Aufhebung dieser Wrkg. des S mit Zr versetzt. Die zuzusetzende Menge des letzteren kann 0,15–0,5% betragen u. es kann in Form einer Si-Legierung, welche 44,53% Zr, 50,77% Si, 2,54% Fe, 0,70% Ti u. 0,48% C enthält, zur Verwendung gelangen. (E. P. 202279 vom 16/6. 1923, Auszug veröff. 3/10. 1923. Prior. 11/8. 1922.) OELKER.

F. Krupp Akt.-Ges., Essen, *Stahllegierungen*, welche 18–30% Cr, 20–4% Ni, 2,4% Mo u. 0,1–0,4% C enthalten. Die Legierungen zeichnen sich durch hohe Widerstandsfähigkeit gegen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aus u. sollen daher zur Herst. von Behältern, Rohren oder Maschinenteilen dienen, welche mit dieser Säure in Berührung kommen. (E. P. 201915 vom 31/7. 1923, Auszug veröff. 26/9. 1923. Prior. 2/8. 1922.) OELKER.

D. D. Jackson, Brooklyn, J. D. Sears, Bloomfield, und F. Conlin, Westfield, N. J., übert. an: *Chemical Treatment Co.*, New York, *Entschwefeln von Eisen, Eisenlegierungen u. dgl.* Eine Mischung von NaOH, mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, welche über 5% vorzugsweise 30% NaOH u. 70% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> enthält, wird geschmolzen, zu Stücken geformt u. gekühlt. Von diesem Prod. gibt man dann eine geeignete Menge in die das geschmolzene Metall aufnehmende Gießpfanne, entfernt die Schlacke u. läßt das Metall in die Formen fließen. (E. P. 201555 vom 24/7. 1923, Auszug veröff. 19/9. 1923. Prior. 29/7. 1922.) OELKER.

F. Krupp Akt.-Ges., Essen, *Legierungen*. Zur Herst. von Kesseln etc., welche eine hohe Widerstandsfähigkeit gegen Korrosion durch NH<sub>4</sub>Cl-Lsgg. besitzen, werden Stahllegierungen verwendet, welche 18–24% Cr, 7–20% Ni, 2–6% Cu u. 0,1–0,4% C enthalten. (E. P. 201914 vom 31/7. 1923, Auszug veröff. 26/9. 1923. Prior. 2/8. 1922.) OELKER.

H. W. Gepp, H. Hey und G. Rigg, Melbourne, und R. H. Stevens und R. T. D. Williams, Riedon, Hobart, Tasmania, übert. an: *Electrolytic Zinc Co. of Australasia, Ltd.*, Melbourne, Australien, *Behandlung von Zinkerzen*. Die Erze, welche Zn in unl. Form enthalten, werden getrocknet u. mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> im Überschuß in einer drehbaren Trommel vermischt. Die dadurch gebildeten rundlichen

Klumpen werden getrocknet, um sie von W. u. schädlichen Gasen, wie Cl u. F, zu befreien, u. hierauf in einem Schachtofen der Einw. h. Gase unterworfen, welche SO<sub>2</sub> enthalten, indem man diese bei einer Temp. von 620—740° von unten nach oben durch den Ofen leitet. Die aus dem Ofen entweichenden Gase werden gewaschen u. einer Schwefelsäureanlage zugeführt. (E. P. 201918 vom 31/7. 1923, Auszug veröff. 26/9. 1923. Prior. 1/8. 1922.) OELKER.

Frank Edward Elmore, Boxmoor, Engl., *Abscheidung von Blei aus sulfidischen Blei-Zinkerzen*. (Oe. P. 93888 vom 14/6. 1920, ausg. 10/8. 1923. E. Prior. 8/5. 1918. — C. 1923. II. 958 [D. R. P. 343077].) OELKER.

Charles S. Bradley, Nyack, N. Y., *Gewinnung von Kupfer aus kupferhaltigen Substanzen*. Man behandelt die in geeigneter Weise vorbereiteten Substanzen (Erze) mit einer CaCl<sub>2</sub>-Lsg., trennt die das Cu gel. enthaltende Fl. von dem ungel. u. fällt aus ersterer das Cu in Form von Trioxychlorid unter gleichzeitiger Regeneration des CaCl<sub>2</sub>, verwandelt das Trioxychlorid in CuO unter weiterer Konz. von CaCl<sub>2</sub> u. benutzt dieses zur Behandlung neuer Mengen von Cu-Erzen. (Can. P. 228780 vom 3/12. 1921, ausg. 20/2. 1923.) OELKER.

Charles S. Bradley, Nyack, N. Y., *Reines Kupfer*. Man behandelt ein Gemisch aus CuCl, Cu u. Gangart mit einer CuCl<sub>2</sub> u. CaCl<sub>2</sub> enthaltenden Fl., trennt die erhaltene Lsg. von der Gangart, fällt das in der ersteren enthaltene CuCl durch Oxydation in Form des Trioxychlorids u. reduziert dieses mittels Kalk u. Kohle zu metallischem Cu. (Can. P. 228785 vom 3/12. 1921, ausg. 20/2. 1923.) OELKER.

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M. (Erfinder: Heinrich Specketer, Griesheim a. M.), *Aufschließen von Chromeisenerz*, dad. gek., daß man das Cr-Erz mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oder K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> unter Zugabe eines solchen Teiles des Rückstandes aus einer vorherigen Aufschließung erhitzt, daß dessen Gehalt an ungebundener MgO, gegebenenfalls unter Beimischung geringerer Mengen Kalk ausreicht, um alle SiO<sub>2</sub> u. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> der Beschickung zu binden. (D. R. P. 383537 Kl. 12m vom 12/2. 1922, ausg. 15/10. 1923.) KAUSCH.

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M. (Erfinder: Adolf Beck, Griesheim a. M.), *Gießverfahren für Magnesium u. Mg-Legierungen unter Anwendung von Sandformen*, 1. gek. durch die Anwendung feuchten Sandes, welcher mit Schutzstoffen vermischt ist, die bei der Erhitzung Gase abgeben, gegen welche an sich oder gegen deren Oxydationsprodd. das Mg bis zur Vergießtemp. unempfindlich ist. — 2. gek. durch die Anwendung der Schutzstoffe als Schichte auf den feuchten Sandformen. — 3. gek. durch die gleichzeitige Anwendung der Schutzstoffe in Mischung mit dem feuchten Formsand u. als Schichte. — Das mühsame Trocknen der Formen wird vermieden. (D. R. P. 384137 Kl. 31c vom 5/9. 1922, ausg. 25/10. 1923.) OELKER.

Merrill Co., San Francisco, Cal., *Gewinnung von Metallen*. Bei der Fällung von Edelmetallen aus Lsgg., welche nach dem Cyanidprozeß erhalten werden, entfernt man gel. störende Gase durch chem. oder mechan. Mittel. — Beispielsweise behandelt man die Lsgg. mit einem Reduktionsmittel, wie Na<sub>2</sub>S oder H oder unterwirft sie der Einw. eines Vakuums. Diese Behandlungen können vor oder während der Fällung ausgeführt werden. (E. P. 201231 vom 25/4. 1922, ausg. 23/8. 1923.) OELKER.

Fritz Doebelin, Mannheim, *Legierung aus Blei, Zink und Antimon*. In der durch das Hauptpat. geschützten Legierung wird der Pb-Gehalt in den Grenzen von 60—95 Gewichtsproz. gehalten, während der Rest durch die Verb. Zn, Sb, oder ein Gemisch aus den Verb. Zn<sub>2</sub>Sb, u. ZnSb gebildet wird. — Es wird ein Lagermetall erhalten, das ebenso gute oder noch bessere Eigenschaften aufweist als die

nach dem Hauptpat. erhaltene Legierung. (D. R. P. 382545 Kl. 40b vom 4/10. 1922, ausg. 4/10. 1923. Zus. zu D. R. P. 367978; C. 1923. II. 630.) OELKER.

Adolf Barth, Frankfurt a. M., *Auflösen von Kupfer und Kupferlegierungen* unter Zuhilfenahme von  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CuCl}$ , bezw. bas. Kupferchloriden oder Kupferoxydchloriden als  $\text{O}_2$ -Überträger, dad. gek., daß man das Cu, bezw. die Cu-halt. Legierungen in möglichst feinverteilter Form mit der wss. Lsg., bezw. Aufschlammung der obengenannten Körper unter Zuführung von Luftsauerstoff behandelt u. den Lösungsvorgang durch Säurezusatze so leitet, daß niemals ein Überschuß von Säure im Lösungsgefäß vorhanden ist u. infolgedessen die Lsg. stets nennenswerte Mengen bas. Cu-Verbb. in ungelöstem Zustande enthält, die als  $\text{O}_2$ -Überträger besonders wirksam sind. (D. R. P. 384224 Kl. 12n vom 3/2. 1923, ausg. 23/10. 1923.) KAU.

Horace Campbell Hall, übert. an: Rolls Royce Limited, Derby, England, *Herstellung von Legierungen bezw. Reinigen von Metallen und Legierungen.* (A. P. 1458290 vom 18/2. 1921, ausg. 12/6. 1923. — C. 1922. IV. 937.) KÜHLING.

John Purvis, Northcote, Victoria, Australien, *Legierung*, welche aus etwa 88% Al, 7 $\frac{1}{2}$ % Cu, 4% Sn u.  $\frac{1}{2}$ % Mn oder 88% Al, 8% Cu u. 4% Sn zusammengesetzt ist. (Can. P. 229088 vom 15/3. 1922, ausg. 27/2. 1923.) OELKER.

J. G. Homan, Steubenville, Ohio, übert. an: W. H. Keller, Norton, Virginia, *Legierungen.* (Can. P. 229224 vom 25/7. 1921, ausg. 27/2. 1923. — C. 1921. II. 734.) OELKER.

Walter Mathesius und Hans Mathesius, Deutschland, *Blei Legierungen.* (F. P. 558444 vom 9/11. 1922, ausg. 27/8. 1923. — C. 1923. IV. 20.) KÜHLING.

Siemens & Halske, Akt. Ges., Siemensstadt b. Berlin, *Blei Legierungen*, welche außer Pb geringe Mengen Mg u. Sn oder Bi, Sb u. As enthalten. Die Gesamtmenge der Zusatzmetalle soll 2% nicht überschreiten. Beispielsweise wird ein Zusatz von 0,05% Mg u. 0,01% Bi empfohlen. — Die Legierungen sollen hauptsächlich zur Herst. von Rohren, Kabelhüllen u. dgl. verwendet werden. (E. P. 201176 vom 19/7. 1923, Ausz. veröff. 19/9. 1923. Prior. 20/7. 1922.) OELKER.

Manganese Bronze & Brass Co. Ltd., P. R. Parsons und R. Northover, Westminster, *Legierung*, welche etwa 89% Cu, 5—9% Ni, 1—3% Al u. 0,5—2% Mn enthält. Das Mn kann in Form von Mn-Ca, das etwa 20% Mn u. 3—5% Fe enthält, in die Legierung eingeführt werden. Das Endprod., das hauptsächlich zur Herst. von Turbinenflügeln verwendet werden soll, wird zweckmäßig auf 500—700° erhitzt u. dann langsam abgekühlt. (E. P. 200961 vom 6/5. 1922, ausg. 16/8. 1923.) OELKER.

W. R. Saltrick, Purley, Surrey, *Legierungen*, welche Fe, Ni u. Cr u. eventuell noch andere Metalle, wie Cu u. Mn, enthalten, werden hergestellt durch Red. einer Cr-Verb. oder eines Cr-Erzes, wie Chromit, mit einer Ni-Si-Legierung oder Ni-Silicid, insbesondere einer Ni-Cr-Legierung mit niedrigem C- u. hohem Si-Gehalt. — Die Ni-Si-Legierung kann man durch Schmelzen eines geeigneten Erzes, wie Garnierit, mit kohlenstoffhaltigem Material darstellen u. sie zur Red. von Chromit im elektr. Ofen benutzen oder nach Mischung mit dem Erz einer Stahlschmelze zusetzen. — Die fertige Legierung kann durch Zusatz fester Reagentien oder durch Verblasen mit Luft o. dgl. raffiniert werden. (E. P. 201226 vom 25/4. 1922, ausg. 23/8. 1923.) OELKER.

C. E. P. Gabriel, Birmingham, *Aluminiumlegierungen*, welche außer Al noch etwa 1,72% Cu u. 1,9% Cr enthalten. Zu ihrer Herst. werden vorzugsweise ganz reines Cu, z. B. Elektrolytkupfer u. Al von 98—90% Reinheit verwendet. — Auch Mg oder Mg u. Mn, oder Ni, Zn, Mg u. Sb können mitverwendet werden. (E. P. 201617 vom 1/5. 1922, ausg. 30/8. 1923.) OELKER.

Compagnie des Produits Chimiques et Electro-Métallurgiques Alais, Froges et Camargue, Frankreich, *Legierungen.* Beliebige hergestellte Al-Si-

Legierungen, welche meist auch geringe Mengen Fe enthalten, werden mit Mn legiert. Die Menge des Mn richtet sich nach dem Fe-Gehalt der Al-Si-Legierung u. dem gewünschten Härtegrad, beträgt aber stets mindestens 0,1%. Der Zusatz erhöht die Bruchfestigkeit des Metalls beträchtlich. (F. P. 556304 vom 23/12. 1921, ausg. 17/7. 1923.) KÜHLING.

Walter Mathesius und Hans Mathesius, Deutschland, *Lagermetalle*. (F. P. 556571 vom 27/9. 1922, ausg. 23/7. 1923. — C. 1923. II. 95.) KÜHLING.

Walter Mathesius und Hans Mathesius, Deutschland, *Lagermetall*. Die Härte von Erdalkalimetalle u. Pb enthaltenden Legierungen, welche neuerdings als Lagermetalle verwendet werden, wird durch Einführen von Cu verstärkt. Die Einführung geschieht durch Verschmelzen der Pb u. Erdalkalimetall enthaltenden Legierungen mit Cu, Ca, unter kräftigem Rühren der M., durch Verschmelzen von Pb mit Cu oder einer Cu-Legierung u. Legieren der hierbei entstandenen Erzeugnisse mit einem Erdalkalimetall oder durch Zusatz von CuCl<sub>2</sub> oder einem anderen Cu-Salz zu dem Erdalkalichlorid bei der bekannten elektrolyt. Herst. von Pb-Erdalkalimetalllegierungen mit Pb-Kathoden. (F. P. 558445 vom 9/11. 1922, ausg. 27/8. 1923.) KÜHLING.

Heinrich Borofski, Braunschweig, *Vergüten von Lagermetallen*, bei dem dem geschmolzenen Metall unter längerem Rühren Graphit zugesetzt wird, 1. dad. gek., daß das Weichmetall oder die Legierung bis zu einem zähflüssigen Zustand erweicht u. ihm dann ein mindestens mehlfrei zerkleinerter Graphit zugesetzt u. mit ihm längere Zeit hindurch verrührt wird. — 2. dad. gek., daß das nach Anspruch 1 hergestellte Metall vor Wiederflüssigmachung in einer Strangpresse gezogen wird. — Es lassen sich auf diese Weise gewisse Weichmetalle u. deren Legierungen, z. B. Pb, Sb, Sn, mit oder ohne Zusatz von Cu, so innig mit Graphit mischen, daß eine vollständige Emulsion entsteht u. eine Entmischung bei späterer Wiederflüssigmachung nicht eintritt. (D. R. P. 384266 Kl. 40b vom 14/8. 1921, ausg. 26/10. 1923.) OELKER.

Jean Hartmann, Deutschland, *Metallbehandlung*. Um die Oxydation in Muffeln wiedererhitzter Metalle beim Abkühlen zu verhindern, wird in die Muffel während des Abkühlens ein Schutzgas wie N<sub>2</sub> oder CO<sub>2</sub> geleitet u. die Muffel zweckmäßig mit einer Haube bedeckt, welche mit einem Ventilator verbunden ist, der aus dem Deckel entweichendes Gas absaugt. (F. P. 558290 vom 4/11. 1922, ausg. 24/8. 1923. D. Prior. 5/11. 1921.) KÜHLING.

Maschinenfabrik Eßlingen, Eßlingen a. N., *Herstellung von versand- und verarbeitungsfähigen Formlingen aus eisenhaltigen Legierungen oder Mischungen*. (Oe. P. 94141 vom 6/6. 1921, ausg. 10/9. 1923. — C. 1923. IV. 150.) OELKER.

International General Electric Company Inc., New York, *Behandlung der Oberfläche von Metallen*. (Oe. P. 93967 vom 4/9. 1920, ausg. 25/8. 1923. A. Prior. 23/10. 1919. — C. 1923. II. 958.) OELKER.

Chemische Fabriken Kunheim Co. A. G., Berlin-Niederschönweide, *Überziehen von Metallen der seltenen Erden und ihren Legierungen mit anderen Metallen*, dad. gek., daß die Metalle der seltenen Erden oder ihre Legierungen nach vorausgegangener Aufräuhung ihrer Oberfläche mit dem Feinpulver des Metalls, welches den Überzug bilden soll, gegebenenfalls unter Beimischung des Anhaften des Überzuges begünstigender Substanzen, bei gewöhnlicher Temp., ohne besondere Erwärmung genügend lange geschüttelt oder gerieben werden. — Durch die Vermeidung höherer Temp. bei der Herst. der Überzüge wird verhindert, daß die Metalle der edlen Erden O<sub>2</sub> aus der Luft aufnehmen, sich dabei zersetzen u. oberflächlich unscheinbar werden. (D. R. P. 382294 Kl. 48b vom 2/2. 1922, ausg. 1/10. 1923.) OE.

Karl Friedrich, Deutschland, *Überziehen von Eisenflächen*. (F. P. 536782

vom 24/11. 1920, ausg. 9/5. 1922. D. Prior. 18/10. 1919. — C. 1923. IV. 589.) KÜHLING.

**Hezekiah Jones**, England, *Metallüberzüge auf Metallen*. (F. P. 536910 vom 15/6. 1921, ausg. 12/5. 1922. E. Prior. 16/6. 1920. — C. 1922. II. 87.) KÜHLING.

**Copper Plate Company of America, Inc.**, New-York, *Herstellung von Metallüberzügen auf Metallen*. Bei der Ausübung eines bekannten Verf., nach welchem das zu überziehende Metall mit einer aus einer reduzierbaren Verb. des Überzugmetalles u. einem fl. Träger desselben bestehenden Schicht bedeckt u. sodann erhitzt wird, setzt man der Überzugsmasse ein fein verteiltes, festes Reduktionsmittel, z. B. Lampenschwarz o. dgl. zu. — Wenn z. B. das zu überziehende Metall Eisen- oder Stahlblech ist u. als reduzierbare Verb. des Überzugmetalles CuO verwendet wird, so stellt man eine zur vollständigen Red. des CuO geeignete Paste aus 1 Gewichtsteil CuO, 1 Gewichtsteil mexikan. Rohöl (spezif. Gew. 0,93) u. aus  $\frac{1}{16}$  bis  $\frac{1}{8}$  Gewichtsteil Lampenschwarz her. Es werden Überzüge von größerer Dicke erhalten. (Oe. P. 92015 vom 22/7. 1920, ausg. 10/4. 1923. A. Prior. 17/8. 1915.) OE.

**Albert Debeaufreton**, Frankreich, *Autogenes Schweißen*. Zu 2 kg NaHCO<sub>3</sub> wird unter Umrühren allmählich 1 kg HCl des Handels gegeben, in die Mischung ein auf Hellrotglut erhitzter Stab getaucht u. dieser zwecks Verhinderung von Oxydationen mit der zu verschweißenden Stelle in Berührung gebracht. (F. P. 558216 vom 3/11. 1922, ausg. 23/8. 1923. Blg. Prior. 4/11. 1921.) KÜHLING.

**Leopold Rostosky**, Berlin, *Löten von Aluminium*. Um Al u. aluminiumreiche Legierungen untereinander u. mit anderen Metallen zu verlöten, wird ein Lot verwendet, das aus einer Al-Legierung besteht, in der Fremdmetalle nur so weit mit dem Al legiert sind, als sie noch Mischkristalle mit ihm bilden. Es sind dies Metalle der seltenen Erden u. Metalle, sowie diesen nabestehende Metalloide, deren höhere Oxydstufen Säuren sind. Beispielsweise hat sich eine Legierung aus Al, Zn u. Mg mit einem Zusatz von 3% B u. 1% Ce als brauchbar erwiesen. — Es wird ein dauernd haltbares Lot erhalten, das sich leicht, d. h. bei niedriger Temp. verarbeiten läßt. (D. R. P. 382258 Kl. 49f vom 17/10. 1922, ausg. 1/10. 1923.) OE.

**José Sellès**, Frankreich, *Lötmittel für Aluminium*. Al, Zn u. Sn werden geschmolzen, innig gemischt u. zu Stangen gegossen. Mit diesen berührt man die gereinigten, gebeizten u. dann erhitzten Enden der zu verlötenden Al-Stücke, wobei sich ein Überzug bildet. Hierauf werden die Enden der Stücke gegeneinander gepreßt u. von neuem erhitzt. (F. P. 556297 vom 22/12. 1921, ausg. 16/7. 1923.) KÜHLING.

**John Pressly Scott**, Kanada, *Lötverfahren für gelochte Körper, besonders Elektroden*. Aus Metalldrahtnetzen o. dgl. bestehende Körper, besonders Elektroden, werden mit verdickten Rändern versehen, an denen gegebenenfalls die Stromleitungen angelötet werden, indem die Drahtnetze usw. einzeln oder zu Bündeln vereinigt, zwischen Schraubenpressen aus die Wärme gut leitendem Stoff oder zwischen Rollenpressen, welche zugleich zur Zuführung des Heizstromes dienen, in letzterem Fall unter Zwischenschaltung von Trägern, oder zwischen Hohlkörpern, durch welche Kühlw. oder -luft fließt, so erhitzt werden, daß die zu verdickenden Ränder zum Schmelzen kommen, während die übrigen Teile auf niedrigerer Temp. gehalten werden. (F. P. 558521 vom 10/11. 1922, ausg. 29/8. 1923.) KÜHLING.

**International General Electric Company Inc.**, New York, *Behandlung von Metallen, um sie gegen oxydierende und sonstige Angriffe zu schützen*. (Oe. P. 93782 vom 3/7. 1920, ausg. 25/7. 1923. A. Prior. 10/7. 1918. — C. 1923. IV. 22.) OELKRE.

#### XIV. Zucker; Kohlenhydrate; Stärke.

**Fr. Chmelat und Jar. Šimon**, *Vergleichende Versuche über verschiedene Zuckerrißenstandweite in Mähren im Jahre 1922*. Es wird die Bedeutung der Standweite

für die Kultur der Zuckerrübe an Hand von Feldvers. erörtert, deren Zweck war, die passendste Entfernung der Pflanzen voneinander zu ermitteln, bei der der höchste Wurzel- u. Zuckerertrag ohne Beeinträchtigung der Güte der Wurzel erreicht wurde. (Vgl. Ztschr. f. Zuckerind. d. čechoslovak. Rep. 47. 273; C. 1923. IV. 153.) (Listy Cukrovarnické 32. 353; Ztschr. f. Zuckerind. d. čechoslovak. Rep. 47. 671—77. 683—94. 695—703. 707—11. 1923. Brünn.) RÜHLE.

A. H. Allen, *Verfahren zur Ausführung des Klärens in neutraler Lösung*. Sehr kleine CaO-Alkalitäten sind mit Lackmuspapier nur sehr schwer festzustellen, u. Phenolphthalein versagt zuweilen infolge der Einw. der in den Rohsäften enthaltenen Aminosäuren. Als sehr geeignet hat sich *Corallinsg.* gezeigt, deren Anwendung nur etwas Geduld bis zur Einstellung des Endpunktes erfordert. Die Farbe wechselt von Gelb in saurer Lsg. über Rosa zu Violetrot in alkal. Lsg. (Sugar 25. 485—87. 1923. Fajardo, Porto Rico.) RÜHLE.

Hunyadi István und Malbaski Milán, *Saftreinigung durch basisches Aluminiumcarbonat*. Die Vorteile der Verwendung des bas. Al-carbonats an Stelle des CaO zum Reinigen der Zuckersäfte werden kurz dargelegt. (Zentralblatt f. Zuckerind. 31. 1002. 1923.) RÜHLE.

C. G. Leonis, *Die Vermehrung der Wirksamkeit der Diffusionsbatterie*. Es werden die Umstände, die die Wirksamkeit des Steffenschen Brühverf. sowie des Diffusionsbatterieverf. beeinflussen, von betriebstechn. Gesichtspunkten aus erörtert. (Sugar 25. 457—59. 1923.) RÜHLE.

A. P. Sokolow, *Bewertung der Diffusionsarbeit im Zusammenhange mit den zulässigen Verlusten und die graphische Lösung dieser Aufgabe*. Betriebstechn. Erörterung. (Zapiski 5. 51—69. [1916]; Ztschr. f. Zuckerind. d. Čechoslovak. Rep. 47. 667—70. 703—6. 711—14. 1923.) RÜHLE.

K. B. Lindfors, *Über vereinfachte Werkanalysen in Zuckerfabriklaboratorien*. Zusammenstellung vereinfachter Analysenvorschriften für Werkanalysen. (Ind. and Engin. Chem. 15. 1046—48. 1923. Saginaw [Mich.]) GRIMME.

Georges Chevreux, Frankreich. *Einrichtung zur Zuckergewinnung aus Rüben oder Zuckerrohr*. In einer aus Zement o. dgl. bergestellten Anlage sind eine Reihe nebeneinander angeordneter Behälter zu ebener Erde oder teilweise oder vollständig unterhalb der Oberfläche vorgesehen, welche zur Aufnahme der Rohstoffe, der zerkleinerten Rohstoffe, zum Auslaugen u. Auspressen dienen. Neben diesen Behältern sind Schneidvorrichtungen, über oder neben ihnen Röhren oder Rinne zur Beförderung des W. bezw. des Stoffes, zum Evakuieren u. dgl. angeordnet. An der Decke des Gebäudes sind Förderbahnen angebracht, mittels welcher Körbe mit durchlässigen Wänden von den Vorratsbehältern zu den Auslaugebehältern u. von diesen zu den Pressen führen. Schöpfräder bewegen den Saft innerhalb der Auslaugebehälter u. entleeren ihn. Die Auslaugebehälter können mittels Deckel dicht geschlossen werden. (F. P. 550148 vom 22/8. 1921, ausg. 27/2. 1923.) KÜ.

Erik Häggglund, Fritz Koch und Nils Löfman, Mannheim-Rheinau, und Th. Goldschmidt, A.-G., Essen, *Herstellung von konzentrierten Kohlenhydratlösungen durch Aufschließen von cellulosehaltigem Material mit Salzsäure* unter wiederholter Verwendung der zuerst erhaltenen salzsauren Cellulose- u. zum Lösen neuer Mengen von Cellulosehalt. Material, 1. dad. gek., daß die salzsaure Cellulose- u. ohne daß ihre HCl-Gehalt vorher erhöht wird, wiederholt mit neuem Cellulosehalt. Material in Berührung gebracht wird. — 2. dad. gek., daß die Salzsäurezucker- u. nachdem sie an auflösender Kraft eingebüßt hat, mit HCl oder anderen Mineralsäuren versetzt wird, damit die Reaktionsgeschwindigkeit bei dem Aufschluß der Cellulose erhöht wird. — 3. dad. gek., daß zwecks Herabsetzung der HCl-Konz. der Kohlenhydratsalzsäure- u. diese über frisches ligninhaltiges Material geleitet wird. — Man

erhält auf diese Weise Legg., welche in bezug auf Kohlenhydratkonz. annähernd 50%ig. sind, während ihre HCl-Konz. nur noch 20% beträgt. Infolgedessen ist die Kohlenhydratlsg. auch jahrelang beständig, da eine etwa 20%ig. HCl keine merklich abbauende Wkg. auf die Kohlenhydrate ausübt. (D. R. P. 382463 Kl. 89 i vom 9/7. 1920, ausg. 3/10. 1923.)

OELKER.

**Cornelius Asselbergs**, Breda, Holland, *Saturation von Zuckersäften*, bei welcher der Saft mit Hilfe des Saturationsgases in einem aufrecht stehenden Rohr gehoben wird, 1. dad. gek., daß der Saft mittels der durch den Druck des Saturationsgases betriebenen Saffhebevorr. unter Rückführung in diese in Umlauf gebracht wird, wobei der Frischsaft dem Umlaufsaft zugeführt u. ein Teil des saturierten Saftes aus dem absteigenden Zweig der Saffhebevorr. oder aus einem darin angeordneten Zwischengefäß abgeleitet wird. — 2. gek. durch die Hintereinanderschaltung mehrerer in Umlauf arbeitender Saffhebevorr., wobei ein Teil des Saftes aus dem abfallenden Zweig der einen Hebevorr. in den durch die nächste Saffhebevorr. erzeugten Umlauf abgeleitet wird. — 3. dad. gek., daß der Frischsaft gemischt mit Umlaufsaft in der ersten durch das Saturationsgas betriebenen Hebevorr. in Umlauf gebracht, ein Teil des Umlaufsaftes einer weiteren Saffhebevorr. zugeführt u. darin weiter saturiert wird u. der aus dieser abgehende Saft, gegebenenfalls nach Zuführung in weiter hintereinander geschaltete Saffhebevorr., einem an dem absteigenden Zweig der letzten Hebevorr. angeordneten Ablauf zugeführt wird. — 4. dad. gek., daß die Menge des Ablaufes des fertig saturierten Saftes von dem Saftstande des in der ersten Saffhebevorr. eingeschalteten Zwischengefäßes abhängig gemacht ist. — 5. dad. gek., daß ein Teil des teilweise oder fertig saturierten Saftes aus den abfallenden Zweigen einer oder mehrerer Saffhebevorr. in eine oder mehrere der vorher liegenden, durch das Saturationsgas betriebenen Saftströmungen zurückgeleitet wird. — Es wird ein erhöhter Umlauf des Saftes u. damit die sichere Erreichung eines gewünschten Saturationsgrades des Saftes ermöglicht. (D. R. P. 382462 Kl. 89 c vom 21/5. 1922, ausg. 3/10. 1923.)

OELKER.

## XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

**G. Lo Priore**, *Das sogenannte „Kühlen“ des Mehles*. Vf. berichtet über Mehle aus überaltem Getreide u. bespricht die Vorschläge zu ihrer Wiederbrauchmachung. (Staz. sperim. agrar. ital. 56. 277—80. 1923)

GRIMME.

**Paul Francis Sharp und Rob Aiken Gortner**, *Die physikalisch-chemischen Eigenschaften starker und schwacher Mehlsorten. V. Die Natur der Klebereiweißstoffe im Zusammenhang mit den Änderungen der Hydratationsfähigkeit durch Säuren*. (Vgl. Journ. Physical Chem. 27. 567; C. 1923. IV. 457.) Die Unterss. werden an einem starken Mehl ausgeführt. Die Elektrolyten werden durch Zentrifugieren der „Mehl in W.“-Suspension entfernt u. die hierbei gel. Proteinmenge bestimmt. Der wasserhaltige Rückstand wird einmal mit 95%ig. A. u. zweimal mit 70%ig. A. im Schüttelapp. extrahiert. Das in den 3 alkoh. Extrakten gel. Protein wird bestimmt. Die A.-Extraktion u. Proteinbest. wird noch zweimal wiederholt. Zum Schluß wird noch einmal mit 95%ig. A. u. dann mit Ä. extrahiert u. die Proteinmenge ermittelt. Dann wird der lufttrockne Rückstand in dest. W. suspendiert u. die Wasseraufnahme bzw. die maximale Viscosität des Restproteins in Ggw. von Milchsäure im MAC MICHAEL-Viscosimeter bestimmt. Das extrahierte Protein ist Gliadin. Die Gesamtmenge beträgt 9,33%, hiervon werden 4—6% durch die erste Wasserextraktiön entfernt. In der zweiten Versuchsreihe extrahieren Vf. 8 bis 16 mal mit dest. W., welches sie dekantieren, u. bestimmen das durch W. extrahierte Protein. Die Rückstände werden dreimal mit A. extrahiert u. das gel. Protein bestimmt. Schließlich wird der lufttrockne Rückstand suspendiert u. die maximale Viscosität in Ggw. von Milchsäure gemessen. Insgesamt sind 10,38% Protein

extrahiert, hiervon etwa 9% durch W. Durch die Wasserextraktion scheint etwas Glutenin gel. oder suspendiert zu werden.

Aus den Verss. folgt, daß Glutenin das Ansteigen der Wasseraufnahme der „Mehl in W.“ Suspensionen verursacht. Die Viscositäten werden durch die Behandlung mit A. erniedrigt. Die Ursache ist teilweise Denaturierung des Glutenins. Zum Schluß definieren Vf. starke Mehle als solche, die Glutenin mit ausgeprägt kolloidalen Eigenschaften enthalten, während die kolloidalen Eigenschaften des Glutenins schwacher Mehle ausgeprägt sind. Zu gleichen Schlüssen ist WOODMAN (J. of Agricultural Science 12. 231; C. 1923. II. 485) auf ganz anderen Wegen gelangt. (Journ. Physical Chem. 27. 674—84. 1923. Minnesota, Univ.) LINDNER.

J. H. Buchanan und G. G. Naudain, *Einfluß von Stärke auf die Ergiebigkeit von Weizenmehl*. Die Ergebnisse der mkr. Messungen von Stärkekörnern sind tabellar. mitgeteilt. Verss. ergaben, daß, je kleiner die Körner sind, desto ergiebiger das Mehl ist. Betreffs der theoret. Erwägungen zur Erklärung dieser Verhältnisse mittels ihrer kolloidalen Eigenschaften sei auf das Original verwiesen. (Ind. and Engin. Chem. 15. 1050—51. 1923. Ames [Jowa].) GRIMME.

E. Arbenz, *Über Farbstoffeinlagerungen im Brot*. Farbige Flecken (blau bis violett) in der Krume von Broten wurden auf die Ggw. von Methylviolett zurückgeführt, dessen Nachweis darin erschwert wird, da es wie wahrscheinlich noch eine Reihe anderer organ. Farbstoffe mit der Brotkrume Verbb. eingeht, die in den üblichen Lösungsm. des reinen Farbstoffs unl. sind. Bei Backverss. zeigte sich, daß geringe Spuren von Tintenstiften, die dem Mehle beigemischt waren, im Brote keine oder kaum wahrnehmbare Flecken verursachten, so daß durch das bloße Zeichnen der Mehlsäcke mit Tintenstiften keine Flecken im Brote auftreten können. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 14. 307—11. 1923.) RÜHLE.

A. d'Angremond, *Tätigkeitsbericht über Tabakuntersuchungen vom 1. Mai 1921 bis 30. April 1922*. Zusammenfassende Darst. der wissenschaftlichen u. prakt. Tätigkeit der Station im Berichtsjahre. (Proefstation voor Vorstenlandsche Tabak. Mededeeling Nr. 47. 5—49. Sep. v. Vf. 1923.) RÜHLE.

L. A. Rumsey, *Die Fällung von Proteinen aus Getreideaussügen durch Natriumwolframat*. Zur Best. der reduzierenden Zucker in Mehlaufschwemmungen in W. muß die diastat. Wirksamkeit aufgehoben u. müssen die kolloidalen Proteine u. Dextrine entfernt werden. Ersteres ist durch  $Pb(C_2H_3O_2)_2$  nicht möglich, wohl aber durch  $Na_2WO_4$  bei solchem Säuregrad, daß die  $[H^+]$   $1 \times 10^{-2}$  ist. Man verd. die Aufschwemmung von 10 g Mehl in 100 ccm W. in einem 200 ccm-Meßkolben unter Zusatz mehrerer Tropfen Thymolblau auf etwa 175 ccm, schüttelt mit 3 ccm einer 15%ig. Lsg. von  $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$  auf, tropft aus einer Mikropipette konz.  $H_2SO_4$  bis zur Rotfärbung u. 2—3 Tropfen Überschuß zu, füllt zur Marke auf, schüttelt gut durch, zentrifugiert einige Minuten u. nimmt, ohne zu filtrieren, aliquote Teile der klaren Fl. zur Analyse. Dauer 5 Minuten. (Ind. and Engin. Chem. 15. 270—72. 1923. Chicago [Ill.]) PETERS.

Pannwitz und Harder, *Beiträge zur Kenntnis der Federschen Zahl*. Bei 100 untersuchten Proben *gehackten Rindfleisches* lag die Federsche Zahl ausnahmslos unter 4, was eine Bestätigung der von FEDER angegebenen Grenzzahl (vgl. Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 43. 193; C. 1922. IV. 385) ist. Die nach BAUMANN u. GROSZFELD (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 32. 489; C. 1917. I. 281) bestimmte N-Substanz zeigte zwar in der Mehrzahl der Fälle (53%; Unterschied  $\pm 0,50$ ) leidliche Übereinstimmung mit dem „organ. Nichtfett“ nach FEDER, in zahlreichen Fällen aber auch beträchtliche Abweichungen (47%; Unterschiede + 1,07 bis - 1,33, in einem Falle sogar - 2,41). Bei 73% der Proben fanden Vf., wie auch HOLZMANN u. DEININGER (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 44. 81; C. 1922. IV. 1021.) für die N-Substanz höhere Werte u. somit

negative Unterschiede. Mit Hilfe der N-Best. kann eine Auslese der verdächtigen Proben erfolgen. In allen zweifelhaften Fällen empfiehlt sich die Ausführung der Fettbest. (Ztschr. f. Unters. Nabrgs.- u. Genußmittel 44. 314—48. 1922. Dresden.) Bt.

E. Winterstein und O. Huppert, *Beiträge zur Kenntnis der Stickstoffverbindungen des Magerkäses*. Bei den Unterss. von Magerkäsen ergaben sich im allgemeinen recht übereinstimmende u. von denen bei Emmentaler Fettkäse charakt. abweichende Befunde, die aus folgender Zusammenstellung hervorgehen. Nur bei einem 15 Monate alten (Nr. 7) ergaben sich Abweichungen; er ist deshalb bei Berechnung der Durchschnittswerte nicht berücksichtigt, sondern besonders aufgeführt. Es sind in % der fett-, wasser- u. aschefreien Käsemasse bei:

	Gesamt-N	Gesamt-Eiweiß-N	Basen-N	Aminosäure-N	N der Eiweißabbau-prodd.	NH <sub>3</sub> -N
Magerkäse . . .	13,6	12,1	0,59	0,70	1,5	0,22
Fettkäse . . .	14,0	11,5	0,59	1,70	2,5	0,12
Magerkäse 7. . .	13,5	10,7	0,17	1,76	2,7	0,65

Die Fettkäse haben höheren Fett-, niedrigeren Aschen- u. Wassergehalt. Von den einzelnen Spaltprodd. finden sich in Fett- wie in Magerkäse Valin, Leucin, Isoleucin, Alanin, Asparaginsäure, Glykokoll, Glutaminsäure, Phenylalanin, Prolin. Hexonbasen, die in Fettkäse stets auftreten, konnten dagegen in 2 von 3 Magerkäsen nicht nachgewiesen werden, von dem im Fettkäse fehlenden Arginin fanden sich in einem Magerkäse ganz kleine Mengen. In Magerkäse finden sich große Mengen Polypeptide, die bei Säurespaltung Basen liefern, daneben auch die aus Fettkäse isolierten Eiweißkörper Caseoglutin, Tyroalbumin u. Tyrocascin.

Methodisches. Die Best. des W. erfolgte in der zerkleinerten Käsemasse nach 24-std. Stehen im Exsiccator durch Trocknen bei 50° bis zur annähernden Gewichtskonstanz zur möglichsten Vermeidung von NH<sub>3</sub>-Verlusten. — Basen u. Aminosäuren werden nach Ausfällung des Gesamteiweiß-N (nach STUTZER) in einem Phosphorwolframsäure-Nd. vereinigt, der besonders auch den Rest der nicht in den Cu(OH)<sub>2</sub>-Nd. eingegangenen Peptone sowie das NH<sub>3</sub> enthält; dieses wurde in einer besonderen Käseprobe für sich bestimmt, sein N vom N des Phosphorwolframsäure-Nd. abgezogen, der Rest als N der organ. Basen in Rechnung gestellt. Die Differenz von Gesamt-N u. der Summe von Basen- u. Eiweiß-N gibt den Aminosäure-N, der zur Kontrolle mehrmals auch direkt im Filtrat von Phosphorwolframsäure-N bestimmt wurde. Zur Best. von NH<sub>3</sub> erwies sich das von SCHULZE u. WINTERSTEIN für pflanzliche Organe empfohlene Verf. sehr geeignet; der App. kann noch vereinfacht werden. — Tyroalbumin. 1 g Substanz wird mit 50 ccm W. digeriert, nach 1/2 Stde. filtriert, Waschwasser u. Filtrat mit 2 ccm 1%ig. Essigsäure zum Sieden erhitzt, dann tropfenweise mit gesätt. Kalialaunlg. bis zur Zusammenballung des Nd. versetzt. — Caseoglutin. 1 g lufttrockenes Käsepulver wird mit 25 ccm 80%ig. A. 1 Stde. unter Rückfluß gekocht, aus der Lsg. der A. bis auf kleinen Rest verdampft, der Rückstand in viel W. gegossen u. das ausgeschiedene Caseoglutin mit W. ausgewaschen. — Die im Käse vorhandenen geringen Mengen Harnstoff (vgl. WINTERSTEIN, Ztschr. f. physiol. Ch. 105. 25; C. 1919. IV. 421) lassen sich mit kleineren Quantitäten (bis 30 g) Käse mit Xanthidrol nicht nachweisen. (Biochem. Ztschr. 141. 193—221. 1923. Zürich, Techn. Hochsch.)

SPIEGEL.

Teigbereitung wird dem Mehl eine geringe Menge eines Hypochlorits oder Chlorats beigefügt. (E. P. 181397 vom 3/5. 1920, ausg. 12/7. 1922.) KAUSCH.

W. Watson, D. W. Kent-Jones und Woodlands Ltd., Dover, Brot. Man verwendet zur Herst. von Brot Mehl, das mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  u.  $\text{Cl}_2$  oder einer  $\text{Cl}_2$ -Verb. ( $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , Doppelchlorid von  $\text{MgCl}_2$  u.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , harmlose Chlorate, Perchlorate, Hypochlorite) versetzt ist. (E. P. 182140 vom 4/3. 1920, ausg. 26/7. 1922.) KAU.

J. Takamine und N. Fujita, Clifton, N. J., übert. an: International-Takamine Ferment Co., New York, Bei der Herstellung von Brot verwendbares Hefe-reizmittel. Man kocht Kleie in mit etwas  $\text{HCl}$  versetztem W., filtriert ab u. konz. das Filtrat entweder bis zur Sirupkonsistenz, falls Zucker zugesetzt wird, oder bis zur Trockne. Diesen Extrakt behandelt man dann weiter mit Diastase, welche durch Fällung mit geeigneten Salzen, wie  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$  oder  $\text{AlCl}_3$  von proteolyt. Enzymen befreit worden ist. Etwaige Reste der letzteren können durch Konz. der Diastaseslg. bei  $60^\circ$  im Vakuum bis auf  $\frac{1}{5}$  ihres ursprünglichen Vol. entfernt werden. (E. P. 201512 vom 27/11. 1922, Ausz. veröff. 19/9. 1923. Prior. 25/7. 1922.) OELKER.

Sander Iver Christensen und Carl Burmester, Willows, Californien, übert. an: Vita Rice Products Company, San Francisco, Herstellung von Reisfett. Man behandelt eine teigartige Mischung von Reiskleie u. Wasser mit einer Salzlsg., rührt die M. gut durch, trennt die Fl. von den festen Bestandteilen u. unterwirft die erstere einer Behandlung in einem Zentrifugalkläraparat. (Can. P. 229201 vom 20/2. 1922, ausg. 27/2. 1923.) OELKER.

Louis Albert Constant Cholet, Montreuil-sous-Bois, Frankr., Konservieren von organischen Stoffen, besonders Fleisch und Fischen. (E. P. 171637 vom 20/1. 1921, ausg. 15/12. 1921. — C. 1923. II. 1064.) RÖHMER.

Julius Braunschild, Deutschland, Herstellung von pulverförmigen, chlorcalciumhaltigen Futtermitteln. Nicht stärkemehlhaltige getrocknete Stoffe wie das aus Runkelrüben, Mohrrüben, Fruchtmark o. dgl. hergestellte Mehl oder cellulosereiche Stoffe wie Weizen-, Hafer-, Maiskleie werden mit solchen Mengen einer starken oder gesätt. Lsg. von  $\text{CaCl}_2$  vermischt, daß man ohne Zuführung von äußerer Wärme ein fast trockenes, transportfähiges Pulver erhält. (F. P. 541892 vom 3/10. 1921, ausg. 2/8. 1922.) RÖHMER.

## XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

F. Bergius, Ludwig Landsberg. Nachruf auf den am 16. 10. 1858 geb. u. am 17. 3. 1923 verst. Gründer u. Leiter der Aktiengesellschaft für Petroleumindustrie Nürnberg. Sein Haupttätigkeitsfeld betraf die Benzingewinnung. (Ztschr. f. angew. Ch. 36. 477. 1923.) LINDENBAUM.

Luigi Verth, Brikettierung von pulverigen Brennstoffen. Vf. empfiehlt als Bindemittel bei der Brikettierung einen gewissen Rückstand von der Verarbeitung von Citronen auf Calciumcitrat, welcher beträchtliche Mengen des KW-stoffes  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$  enthält. Das Material bindet gut, ist bis auf geringe Aschenmengen verbrennlich u. ist unempfindlich gegen Temperaturunterschiede. (Giorn. di Chim. ind. ed appl. 5. 546—47. 1923. Turin.) GRIMME.

W. S. Patterson, Brennbare Stoffe in Kesselasche. Vf. führt das Vorhandensein unverbrannter Bestandteile in der Asche von Kesselfeuerungen auf zwei Ursachen zurück: 1. auf einen „Schmelzverlust“, der von einer Umbüllung von Kohlenstückchen durch die gesinterte Asche u. Schlacke herrührt, u. 2. auf „mechan. Verluste“, die infolge unrationeller Bewegung des Rostes, falscher Luftzufuhr u. Verwendung ehem. u. physikal. für die betreffende Feuerungsanlage ungeeigneten Brennstoffs entstehen. Vf. gibt tabellar. die Resultate von Analysen der Ascherückstände verschiedener Kesselanlagen nebst den calor. Verlusten. Der Kohle-

gehalt der Asche bewegt sich in den Grenzen von 5,2—40,8% der Asche bzw. 0,75—19,10% der Gesamtkohle, was calor. Verlusten von etwa 0,8—30% entspricht. In einem Beispiel ist der durch „Schmelzverluste“ in der Asche vorhandene Brennstoffbetrag 2,41%, der durch „mechan. Verluste“ dorthin gewanderte 14,83% des Aschengewichtes, auch in den übrigen Fällen übersteigen die mechan. Verluste die Schmelzverluste um ein Vielfaches. Je leichter schmelzbar die Schlacke, um so größer sind die relativen Schmelzverluste; die mechan. Verluste sind gewöhnlich durch zu hohe Rostgeschwindigkeiten, zu weitgehende Zerkleinerung des Brennmaterials für die Maschengröße des Rostes, mechan. Zerstörungen des letzteren u. ungenügende Luftzufuhr begründet. (Chemistry and Ind. 42. 904—6. 1923.) FB.

**G. Coles**, *Spezifische Wärme der Kohle und ihre Beziehung zur Zusammensetzung*. Die spezif. Wärme der Kohle ist mit 0,2—0,4 abhängig vom Wassergehalt; reduziert auf asche- u. wasserfreie Substanz sind die spezif. Wärmen fast gleich u. folgen dem Koppischen Gesetz. Nur bei bituminösen Kohlen wurden um 11% höhere Werte gefunden. (Gas Journ. 164. 47—48. 1923.) RASSFELD.

**J. Marcusson und M. Picard**, *Zusammensetzung von Hoch- und Tieftemperaturteeren*. (II. Mitteilung.) (I. vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 34. 201; C. 1921. IV. 294.) Im Gegensatz zu dem Verh. der Erdöle sind die Neutralöle von Steinkohlen-Urteeren fast völlig sulfurierbar, bilden sich beim Schütteln mit Dimethylsulfat unl. Abscheidungen u. entstehen durch Formaldehyd u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unl. feste Formolite in beträchtlichen Mengen. Ferner enthalten die Neutralöle Körper mit alkoh. Hydroxylgruppen. Aus diesen Eigenschaften geht hervor, daß die Neutralöle des Steinkohlen-Urteers mit denen des Braunkohlenteers sehr übereinstimmen. Es ist daher auch die Verarbeitung in anderer Richtung u. zwar Kondensation, Hydrierung usw. als bei Hochtemp.-Teer vorzunehmen. (Ztschr. f. angew. Ch. 36. 253—54. Lichterfelde.) FRANCKENSTEIN.

**Hans Broche**, *Über den aus der Steinkohle der Zeche Fürst Hardenberg gewonnenen Urteer, insbesondere über seinen Gehalt an Benzol, Carbonsäure und Aceton*. SCHÜTZ (vgl. SCHÜTZ, BUSCHMANN u. WISSEBACH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1091; C. 1923. IV. 126) hat im Gegensatz zu F. FISCHER u. Mitarbeitern in den neutralen Urteer-Leiehtölen verhältnismäßig große Anteile Bzl., C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH u. Aceton festgestellt u. diese Befunde auf die Verschiedenheit der von ihm u. FISCHER verschwelter Kohle zurückgeführt. Vf. verschwelte daher dieselbe von SCHÜTZ verarbeitete Kohle der Zeche Fürst Hardenberg u. konnte die Befunde von SCHÜTZ nicht bestätigen. Er fand in den Neutralölen seines Urteers nicht mehr als 0,04% Bzl. u. 0,16% C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH (beide Zahlen auf Teer bezogen). Aceton wurde in der vom Vf. verarbeiteten Menge nicht gefunden; durch Zusatz von Aceton zu den Destillaten ergab sich, daß sich in wss. Lsg. 2% Aceton nachweisen lassen müßten, entsprechend 50 g Aceton pro Tonne Kohle. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1787—91. 1923. Mühlheim-Ruhr, Kaiser WILHELM-Inst. f. Kohlenf.) HABERLAND.

**Franz Fischer**, *Über die Beziehungen zwischen Urteer, Kokereiteer und Erdöl, zugleich Bemerkungen zu den Mitteilungen von F. Schütz und von H. Broche*. Die von SCHÜTZ, BUSCHMANN u. WISSEBACH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1091; C. 1923. IV. 126) aufgestellte Behauptung, „daß der Urteer keine große Ähnlichkeit mit dem Rohpetroleum besitzt, sondern daß er vielmehr einen großen Teil derjenigen Verbb. enthält, welche auch im Kokereiteer vorkommen“, widerlegt Vf. durch Gegenüberstellung der Ähnlichkeiten zwischen Urteer u. Rohpetroleum. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1791—94. 1923. Mühlheim-Ruhr, Kais. WILHELM-Inst. f. Kohlenf.) HAB.

**O. Peisoher**, *Die Entgasung der Kohle im stetigen Betriebe*. Vf. gibt eine Konstruktions- wie Betriebsschilderung des stetig betriebenen Vertikalkammerofens der Glatzer Bauart, mit 10 t Durchsatz in 24 Std., u. bespricht ausführlich die Vorteile regenerativer Wärmerückgewinnung gegenüber der rekuperativen, indem

er an Wärmebilanzen nachweist, daß der Wärmeverlust durch die Abgase bei regenerativer Rückgewinnung geringer ist. Der im stetigen Betriebe in Öfen obiger Bauart erzeugte Koks steht nur wenig an Beschaffenheit dem Kokereikoks nach. (Gas- u. Wasserfach 66, 565—68; 578—82. 1923. Essen.)

RASSFELD.

**E. Schumacher**, *Leistungs- u. Unterfeuerungsversuche an fremdgasbeheizten Schrägofenbatterien*. Mitteilung über Betriebsverss. in der Gasanstalt Frankfurt a. M., die an 2 Schrägofenbatterien zu je 7 Retorten, die durch 3 Drehrostgeneratoren beheizt wurden, ausgeführt sind. Die Verss. haben die bekannten Vorzüge der Zentralgeneratorenanlagen bewiesen. (Gas- u. Wasserfach 66. 524—26. 1923. Frankfurt [Main].)

RASSFELD.

**B. Furness**, *Praxis und Kontrolle der Benzolgewinnung aus Gas. Die Anwendung fester Absorptionsmittel*. Vf. erörtert zunächst die großen Vorteile der Absorption durch feste Stoffe gegenüber den Wäschern. Die besten Absorptionsmittel sind  $\text{SiO}_2$ - u.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gele u. bas. Silicate (Schlacken). So ist sowohl die Herst. von  $\text{SiO}_2$ -Gel billiger als von akt. Kohle, wie im Betrieb vorteilhafter, da das Gel dichter ist u. somit mit kleineren App. die gleiche Wrkg erzielt werden kann.  $\text{SiO}_2$ -Gel kann 25% seines Gewichtes auch aus sehr verd. Mischungen bei 25° aufnehmen; das Bzl. wird bei 250° durch überhitzten Wasserdampf wieder ausgetrieben. Auch zur Lufttrocknung soll sich  $\text{SiO}_2$ -Gel eignen. Beschreibung der Apparatur u. Arbeitsweise, die weniger Aufmerksamkeit als die Benzolwäsche erfordert. Auch zur analyt. Kontrolle sind feste Absorptionsmittel geeignet. (Chemistry and Ind. 42. 850—54. 1923.)

RASSFELD.

**R. A. Mott und H. J. Hodson**, *Umstände, die die Ausbeute an Ammoniak beim Koksvorgange beeinflussen*. II. *Dissoziation, die Einwirkung von Wasserdampf und die Art der Kontaktstoffe*. (Kurzes Ref. nach Journ. Soc. Chem. Ind. vgl. C. 1923. II. 1094.) Ergänzend ist zu bemerken, daß die  $\text{NH}_3$ -Dissoziation bei  $\text{SiO}_2$  als Kontaktkörper bei 900° geringer wird, infolge C-Abscheidung im Rohr. Koks ist inaktiver als Chamotte-material (29% bei 800°). Wasserdampf verhindert die Dissoziation (bei 25% u. 850°), ähnlich wirken geringe Mengen  $\text{O}_2$ . In  $\text{N}_2$ -Atmosphäre fängt die Dissoziation bereits bei 500° an u. ist bei 600° vollständig. Die Aktivität des Chamotte-materials erscheint vom Fe-Gehalt abhängig. (Gas Journ. 163. 578—80. 737—39. 1923.)

RASSFELD.

**H. Strache**, *Zur Kenntnis der Braunkohle*. Vf. hat im Gegensatz zu RUHEMANN u. ZELLER (Ztschr. f. angew. Ch. 35. 725; C. 1923. II. 492) die Entgasungswärme der Braunkohle sehr genau in der BERTHELOT-MAHLERSchen Bombe bestimmt u. weist darauf hin, daß diese Verss. die absol. Größe der Wärmetönung festzustellen gestatten. (Ztschr. f. angew. Ch. 36. 427. Wien, Techn. Hochschule.)

FRANCKENSTEIN.

**H. Hermanns**, *Das Braunkohlengeneratorgas und seine Bedeutung für die Beheizung metallurgischer Öfen der Metallhüttenindustrie*. Wärmewerte von Gemischen aus Luft u. Gicht-, Koksgenerator-, Anthrazitgenerator-, Koksöfen-, Leucht- u. Braunkohlengeneratorgas. Das letztere aus nasser Rohkohle erlaubt höchstens 800—900° zu erreichen. Zur Erzielung höherer Temp. muß die Kohle oder (einfacher) das Gas getrocknet werden. In letzterem Falle scheidet sich mit dem W. Teer ab. Die dafür u. für die Staubabscheidung bestimmte Anlage der Vereinigten Aluminiumwerke in Lautawerk wird besprochen. Zur Vergasung von Rohbraunkohle eignet sich nur der Rundschaftgenerator. Der Drehrost leistet weniger als bei der Steinkohlenvergasung. Besser ist der Keula-Rost, ein Düsenplanrost, für den Aschenfall ein Treppenrost. Analysen der Gase aus Preßlingen werden mitgeteilt. Vf. selbst hat die Gase aus rumänischer Kohle untersucht. (Metall u. Erz 19. 461—66. 477—83. 1922. Berlin-Pankow.)

PETERS.

M. Wittlich und S. Weshnjakow, *Beitrag zur Kenntnis des estländischen Ölschiefers, genannt Kuckersit*. Das Material stammt aus den Gruben bei Kochtel, wo im Untersilur 7 Brandschiefer-Kuckersitflöze eingelagert sind. Die Unters. von Proben aus jeder Schicht ergab (Tabellen), daß der H<sub>2</sub>- u. N<sub>2</sub>-Gehalt der organ. Substanz in engen Grenzen u. der C-Gehalt zwischen 70,5 u. 72,4% schwankt. Dieser ist aber keineswegs in den untersten Schichten am höchsten. Beim Vergleich der aus der Elementaranalyse berechneten u. der empirisch gefundenen Heizwerte der organ. Substanz ergeben sich je nach den Schichten wesentliche Unterschiede, so daß anzunehmen ist, daß die KW-stoffverb. in den einzelnen Schichten in ihrer Zus. verschieden sind. Etwa 10—20% des S. sind im Kuckersit als organ. Verb. vorhanden, 50—60% konnte durch Best. mit Methylenjodid als Pyrit isoliert werden, während der Rest des Pyrit-S so fein verteilt ist, daß er nicht herausgeholt werden konnte. Infolge seiner sehr schlechten Wärmeleitfähigkeit kann der Kuckersit nicht in den üblichen Öfen verschwelt werden, es soll aber die direkte Beheizung mit h. Gasen techn. gut durchführbar sein. (Acta et Commentationes Universitatis Dorpatensis. 25 Seiten 1922. Dorpat, Technolog. Lab.) FRANCKENST.

P. N. Kogerman, *Die chemische Zusammensetzung des estländischen untersilurischen Öl führenden Minerals „Kuckersit“*. Nach einem geschichtlichen Überblick über das V. des Kuckersits werden Analysen über die Zus. des Minerals angegeben. Der Gehalt an W. schwankt zwischen 16 u. 40%, an Asche zwischen 20—50% u. an flüchtigen Bestandteilen zwischen 50,7 u. 58,4%. Freies durch Lösungsm. extrahierbares Bitumen ist im Kuckersit nicht enthalten. Die Öle können nur durch destruktive Dest. gewonnen werden. Diese wurde im elektr. Ofen als Hoch- u. Tieftemp.-Schwelung vorgenommen. Die Ausbeute an (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ist sehr gering. Die bei der Teerdest. gefundenen Ergebnisse sind in Tabellen zusammengestellt; bei der Best. der ungesätt. Verb. mußte, da die üblichen Verf. versagten, nach einer besonderen Methode gearbeitet werden, die darin bestand, daß der Roh-teer mit reinem kaukasischen Benzin gemischt, das vorher zwecks Entfernung sämtlicher ungesätt. Verb. mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> behandelt war. Der Teer wurde dann mit einer gleichen Menge Ben. aufgenommen u. die Extraktion bis zur Volumkonstanz durchgeführt. Schließlich wurde, um die letzten Spuren von ungesätt. Verb. zu entfernen, unter Vermeidung des Erwärmens mit rauchender H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gewaschen. Zwecks Best. der aliphat. oder cycl. ungesätt. Verb. wurde die Formolitmethode nach NASTUKOV angewandt. Die mkr. Unters. des Kuckersits ergab das Vorhandensein von Resten von Algen, welche ZALESSKY Gloeocapsomorpha prisca nennt. Gemäß der Einteilung der organ. Mineralien nach POTONIÉ ist der Kuckersit als ein Sapropel zu bezeichnen. (Acta et Commentationes Universitatis Dorpatensis 1922. 20 Seiten. Dorpat, Sep.) FRANCKENSTEIN.

G. J. Ritter und L. C. Fleck, *Chemie des Holzes*. VI. *Die Resultate der Untersuchung von Kernholz und Splint von verschiedenen amerikanischen Hölzern*. (V. vgl. Journ. Ind. and Engin. Chem. 14. 1050; C. 1923. II. 488.) Bei Weichhölzern ist im Kernholz der Gehalt an mit W., Ä. u. Alkali erhaltenen Extrakten höher als im Splint u. deshalb auch der Gehalt an Cellulose u. Lignin. Eine Ausnahme bildet nur die Weißtanne. Für Harthölzer liegen die Verhältnisse nicht so klar, da sich eine ganze Anzahl so verhält wie die Weichhölzer, während bei einer anderen Gruppe die Verhältnisse gerade umgekehrt liegen. Tabelle im Original! Die Ausbeute an Essigsäure durch Hydrolyse ist im Splint stets höher als im Kernholz. (Ind. and Engin. Chem. 15. 1055—56. 1923. Madison [Wisc.]) GRIMME.