

Chemisches Zentralblatt.

1924 Band I.

Nr. 2.

9. Januar.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Frédéric Swarts, *Die Bedeutung der Atomkonstanten in den additiven Eigenschaften*. Vf. verwirft alle Berechnungen von Atomkonstanten aus den quasi-additiven Eigenschaften (namentlich den Refraktometrie); auch die Berücksichtigung der Konstitutionseinflüsse ist unzureichend. Es ist übrigens gar nicht zu erwarten, daß Atome ihre Eigenschaften in den Verbindungen behalten, da sie sich hier in ganz anderem elektr. Felde befinden. Von Interesse ist es aber, die von einer Substitution (z. B. H durch F) hervorgerufenen Änderungen möglichst genau zu bestimmen u. in einen Zusammenhang mit der Konst. der reagierenden Stoffe zu bringen. Entsprechende Verss. des Vfs. vgl. Journ. de Chim. physique 20. 30 (C. 1923. III. 917). (Rev. gén. des Sciences pures et appl. 34. 499—509. 1923. Gent.)

BIKERMAN.

Ph. A. Guye und T. Batuecas. *Über die Kompressibilität einiger Gase bei 0° unterhalb 1 Atmosphäre und ihre Abweichung vom Avogadro'schen Gesetz*. (Journ. de Chim. physique 20. 303—36. — C. 1922. III. 1151.)

BIKERMAN.

D. Vorländer, *Die Erforschung der molekularen Gestalt mit Hilfe der kristallinen Flüssigkeiten*. (Vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 35. 249. C. 1922. III. 413.) Vf. bespricht an Hand zahlreicher Arbeiten fremder Autoren sowie solcher z. T. unveröffentlichter Arbeiten, die in den Jahren 1902 bis 1923 mit Hilfe von 54 Assistenten u. Schülern ausgeführt wurden, die Zusammenhänge des kristall. fl. Zustandes mit der molekularen Gestalt. Aus dem Auftreten fl. kristalliner Formen läßt sich die Gestalt der Moll. mit einer Sicherheit ableiten, die der Ableitung der Gestalt aus den Isomerieverhältnissen an Zuverlässigkeit gleichkommt. Dem tetragonalen oder hexagonalen Prisma bezw. der Pyramide der gewöhnl. Kristallographie entsprechen bei den fl. Kristallen als Grundformen der n. Kreiszylinder bezw. der n. Kegel oder vielleicht noch andere einachsige Rotationskörper, Rotationsparaboloid u. Ellipsoid. Opt. sind die fl. Kristalle mit den festen opt. einachsigen Kristallen identisch. Geometr. sind es Kristalle mit einer Hauptachse u. sehr vielen Nebenachsen. Der verschiedene Grad des kristall. fl. Zustandes u. die Neigung der Stoffe, beim Schmelzen oder Erstarren kristall. fl. zu werden, gestattet Abstufungen u. Unterscheidungen, die für die Beziehungen zur molekularen Gestalt wichtig sind. Den stärksten Grad der opt. anisotropen fl. Kristallinität geben die enantiotrop kristall. Formen u. zwar absteigend solche mit großem Existenzgebiet zu solchen mit kleinem Existenzgebiet. Einen niederen Grad haben die monotrop kristall. fl. Formen, weil dieselben konstitutiven Änderungen in der Zus. der Moll., welche die enantiotropen zu monotropen Formen herabdrücken, den kristall. fl. Zustand völlig zum Verschwinden bringen können. Am niedrigsten stehen die Substanzen, welche nicht kristall. fl. sind u. nur unter besonderen Umständen kristall. fl. werden.

Die Unterss. an mehr als 2000 kristall. fl. Substanzen haben ergeben, daß der kristall. fl. Zustand sowohl von der räumlichen Gestalt des Mol. als auch von energet. Einflüssen abhängt. Die Moll. müssen möglichst langgestreckt u. gradlinig gestaltet sein, um kristall. fl. zu werden. Die energet. Einflüsse äußern sich z. B. beim Vergleich von Salzen, Säuren u. Estern, Aminen u. Amiden usw.

Sie sind möglichst auszuschalten. Vf. untersucht daher meist indifferent symmetrische gebaute Substanzen.

Die anorgan. Verbb. sind nicht linear gebaut u. wurden bisher auch kaum als anisotrop kristallin beobachtet. Sie streben bei ihrer Gestaltung der Kugel zu. Selbst komplizierte Komplexverbb. sind in Übereinstimmung mit den Ergebnissen chem. Unterss. mehr zentral als linear aufgebaut. — Bei den organ. Verbb. läßt sich die kettenförmige Struktur der Moll. durch Beziehung auf die kristallin. fl. Eigenschaften experimentell erkennen. Diese Beziehungen zum kristallin. fl. Zustand entscheiden zu Gunsten der vorwiegend zickzackförmigen Gestaltung der C-Kette u. zu Ungunsten der vielfach angenommenen Spiralketten. Der Einfluß der Verzweigung u. Verlängerung von Ketten ist deutlich zu erkennen, ohne daß der kristallin. fl. Zustand proportional mit der Kettenlänge wächst. Bei Verlängerung der α -Seitenketten (*Zimtester*) verschwindet der kristallin. fl. Zustand vollständig. β -Methyl drückt in den *Arryliden-p-aminozimtsäureestern* den kristallin. fl. Zustand wesentlich stärker herab als α -Methyl. Die Verkettung von Bzl.-Kernen zu *Diphenylderiv.* ergibt starke kristallin. fl. Äußerungen. Bei Zwischenschaltung eines C-Atoms verschwinden alle kristallin. fl. Eigenschaften (*Diphenylmethanderiv.*), bei Einführung von 2 C-Atomen kehren sie wieder (*Di-benzylderiv.*). Bei längeren Ketten steigen die kristallin. fl. Eigenschaften bei gerader C-Zahl u. fallen bei ungerader C-Zahl entsprechend der durch den Valenzwinkel des C-Tetraeders bedingten Zickzacklinie. Mit wachsender Verlängerung der C-Kette wird der Einfluß der Winkel schwächer. An den Deriv. der *Zimtsäure u. Hydrozimtsäure* zeigt Vf. die verstärkende Einw. der Doppelbindung auf den kristallin. fl. Zustand sowie die entgegengesetzte Wrkg. der Veresterung. Auch die Verzweigung des Mol. in *Cuminaldehyd* u. *Piperonalderiv.* schwächt. Die verstärkende Wrkg. der Doppelbindung hängt mit der Tatsache zusammen, daß sie das Mol. geradliniger macht. Dreifache Bindung äußert sich etwas schwächer. Ringe verstärken den kristallin. fl. Zustand ebenfalls u. zwar der Sechsring mehr als der Fünf- u. Siebenring, scheinbar in Anlehnung an die gerade u. ungerade Zahl der Ringglieder. Von den Substituenten wirkt p-Stellung fördernd, m- u. o-Stellung schwächend (Winkelbildung). Zweiwertiger O u. S können N u. C räumlich vertreten, da alle diese Elemente nicht linear sondern winkelförmig gerichtete Valenzen haben. Die Kondensationsprodd. des *pp-Diaminodiphenylquecksilbers* sind im Gegensatz zu den entsprechenden Ätherderiv. durchweg enantiotrop kristallin. fl. Vf. leitet aus diesem Verh. lineare Richtung der Valenzen des zweiwertigen Hg ab, die sich energet. anders betätigen als die Valenzen an Nichtmetallen.

An Hand der kristallin. fl. Eigenschaften der Bzl.-Deriv. insbesondere der p-Substituenten erörtert Vf. den *Feinbau des C_6H_6 -Ringes*. Aus dem Verh. der p-Verbb. schließt er auf eine Streckung des Sechsecks bei p-Substitution. Bei unmittelbarer Verkettung mehrerer Bzl.-Kerne in p-Stellung nehmen die kristallin. fl. Eigenschaften ohne Rücksicht auf eine gerade oder ungerade Zahl dieser Kerne stark zu. Die Valenzrichtung in den p-Prodd. fällt demnach in eine gerade Linie. Aus der linearen p-Verkettung leitet Vf. eine plane, scheibenartige Gestalt des Bzl. ab, in der die 6 Valenzrichtungen mit den 6 C-Atomen des Ringes in eine Ebene fallen. — Weiterhin bespricht Vf. den Einfluß der Dipolnatur zahlreicher Verbb. auf die Erzeugung kristallin. fl. Ordnung, die doch nicht so einfacher Art sind, wie sie bisher in elektrostat. oder elektromagnet. Vorbildern veranschaulicht sind. — Bei unendlicher Verlängerung der Moll. verschwindet der kristallin. fl. Zustand nicht, solange derartige Substanzen überhaupt unzerstört schmelzen. Selbst bei Umwandlung noch schmelzbarer Präparate bei hoher Temp. in unschmelzbare kristalline, stark doppelbrechende Lacke weisen diese durchaus die schlierige Struktur der kristallin. Fil. auf. Andererseits wirkt Ausdehnung der Moll. in die

Breite den kristallin. fl. Eigenschaften entgegen bezw. bringt sie zum Verschwinden. Schon die Einführung des *Naphthalins* an Stelle des Bzls. schwächt außerordentlich, wie Vf. am Vergleich der *p*-*Äthoxybensaldehyd*eriv. mit den *α*-*Naphthol-äthyläther-α'*-*aldehyd*eriv. zeigt. Die färbenden Eigenschaften gehen mit den kristallin. fl. nicht parallel.

Zum Schluß bespricht Vf. den Zusammenhang der molekularen Gestalt mit der Überkühlung amorpher Schmelzen. *p*-Verbb. geben beim Erkalten der amorphen Schmelzen sogleich die kristallin. fl. oder kristallin. feste Formen. Die *m*-Verbb. bleiben beim Überkühlen zunächst amorph fl. u. geben schließlich spröde amorphe Lacke. *o*-Verbb. stehen etwa in der Mitte. Durch Einführung eines *m*-Substituenten in die Enden einer *p*-Verb. kann erreicht werden, daß die Substanz beim Abkühlen der amorphen Schmelze noch kristallin. fl. wird, doch zeigt diese kristallin. Fl. weit stärkere Neigung zum Überkühlen als gewöhnlich. Es entstehen so lack- oder firnißartige, stark doppelbrechende MM. von der Struktur der kristallinen Fil., die beim Erwärmen unzersetzt amorph schmelzen. Die Entstehung überkühlter Schmelzen wird allgemein durch diejenigen konstitutiven Einflüsse begünstigt, die der B. kristallin. fl. Phasen entgegenwirken wie Kettenverzweigung, ungerade Zahl der Kettenglieder (Winkelbildung) u. *m*- oder *o*-Substitution. Nimmt man die kristallin. fl. Eigenschaften als Äußerung der molekularen Ordnung, so folgt daraus, daß die Überkühlungserscheinungen amorpher Schmelzen Kennzeichen molekularer Unordnung sind. Im Gegensatz zu solchen schwach kristallin. Gebilden stehen diejenigen Substanzen, welche sich in der Hitze aus dem kristallisierten Zustand schwer oder überhaupt nicht zur amorphen Schmelze bringen lassen, weil sie sich vor dem Schmelzen zersetzen oder gasig verflüchtigen. Die Neigung zur kristallinen Ordnung ist in solchen Substanzen so stark, daß das Mol. in der Hitze zerfällt, bevor der Zusammensturz des kristallinen Gefüges bezw. der Übergang zur amorphen Fl. erfolgt. (Ztschr. f. physik. Ch. 105. 211—54. 1923. Halle, Univ.) LINDNER.

A. Johnson, *Zur Kinetik der eutektischen Kristallisation*. Die Wachstumsgeschwindigkeiten zweier verschiedenartiger, gleichaltriger Kristalle können zur Folge haben, daß der langsamer wachsende von dem andern völlig umschlossen wird u. eine scheinbare Automorphie annimmt. Für die durchschnittliche Größe

zweier Kristalle gelten die Gleichungen: $v_1 = \frac{m_1}{p_1 \cdot z_1}$ u. $v_2 = \frac{m_2}{p_2 \cdot z_2}$ ($m_1, m_2 =$

Massen; $p_1, p_2 =$ Dichten; $z_1, z_2 =$ Individuen, welche sich auf Grund des „spontanen Kristallisationsvermögens“ bilden.) Fallen Anfang u. Ende des Wachstums zusammen, so ist $\omega_1 : \omega_2 = v_1 : v_2$ ($\omega_1, \omega_2 =$ räumliche Wachstumsgeschwindigkeiten). Die „Kompromißflächen“ sind nur bei eutekt. Systemen eben, da hier Temp. u. Konz. der Mutterlauge sich während der Kristallisation nicht ändern, andernfalls gekrümmt. (Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss. Berlin 24. 208—10. 1923.) ULMANN.

Otto Warburg und Walter Brefeld, *Über Blutkohle und Häminkohle*. Wegen der Ähnlichkeit mit der katalyt. Wirkg. lebender Zellen hat die Fähigkeit der Blutkohle, die Rk. zwischen *Aminosäuren* u. O_2 zu katalysieren, eine Fähigkeit, die durch HCN gehemmt wird, besonderes Interesse. Die Annahme, daß diese Wirksamkeit nur den Fe-haltigen Teilchen der Kohle zukomme, wird erwiesen. Die kiesel-säurehaltige Kohle, die man bei Verkohlung von Rohrzucker unter Zusatz von K_2CO_3 u. K-Silicat erhält, adsorbiert zwar gut, vermag aber nicht O_2 auf adsorbierte Aminosäure zu übertragen. Ebenso wirkungslos waren auch Kohlen, wenn dem obigen Gemisch verschiedene Fe-Salze zugefügt wurden, während bei Zusatz von Blut zum Gemisch wirksame Kohle resultierte. Statt des Blutes konnte auch Hämin zugesetzt werden. Dabei wurden die Kohlen um so wirksamer, je mehr Hämin benutzt wurde, u. die wirksamste Kohle entstand durch Verkohlen reinen Hämins. Sie ist ein schweres, schwarzblau glänzendes Pulver von weit stärkerer katalyt.

Wirksamkeit als die Blutkohlen des Handels u. hohem Adsorptionsvermögen für HCN. (Naturwissenschaften 11. 862—63. 1923. Berlin-Dablem.) SPIEGEL.

James Brierley Firth und Fred Sheasby Watson, *Das Verhalten von aktivierter Zuckerkohle in Berührung mit Wasserstoffsüberoxydlösung*. Beim Schütteln von H_2O_2 mit reiner Zuckerkohle wird nur wenig O_2 entwickelt. Die Aktivität der Kohle läßt sich durch Erhitzen auf 600° im Vakuum erheblich steigern. Eine weitere, noch weit größere Steigerung der Aktivität erreicht man durch Behandeln der ausgeglühten Kohle mit einer Lag. von Jod in Cblf., Auswaschen u. Trocknen bei 60° im Vakuum. Die Zers. des H_2O_2 durch Kohle verläuft nicht nach der allgemeinen Formel für monomolekulare Oberflächenrk. $dx/dt = K(a - x)$. Vielmehr nimmt die Geschwindigkeit der Rk. allmählich ab, um nach höchstens 10 Stdn. fast gleich 0 zu werden. Innerhalb der Grenzen der angestellten Verss. ist die freigemachte Menge O_2 proportional der Menge der Kohle, was auf eine gleichzeitig erfolgende Vergiftung des Kontaktes schließen läßt. Bei Erhöhung der Temp. steigt die Einw. der Kohle auf H_2O_2 sehr stark an. (Journ. Chem. Soc. London 123. 1750—55. 1923. Nottingham, Univ.) HERTER.

A₁ Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

H. Stanley Allen, *Ein statisches Modell des Wasserstoffmoleküls*. Die stabilste Anordnung des H_2 -Mol. ist jene, welche die Kerne u. die Elektronen den Ecken eines Quadrats zuordnet, wobei die Kerne die Enden der einen, die Elektronen die Enden der zweiten Diagonale einnehmen. Die Länge der Diagonale beträgt $0,871 \text{ \AA}$, das Trägheitsmoment $6,261 \cdot 10^{-41} \text{ g/cm}^2$. Für die vollständige Dissoziation dieses Mol. sind $30,06$ Volt notwendig. Bei dem einfach geladenen H_2^+ -Mol. mit nur einem Elektron beträgt die Entfernung zwischen den Kernen $1,239 \text{ \AA}$, das Ionisierungspotential $17,34$ Volt. Diese berechneten Werte stimmen mit den gemessenen Dissoziationsspannungen gut überein. Vf. gibt weiter ein mögliches Modell für ein H_2 , bei welchem die Kerne u. Elektronen abwechselnd in den Ecken eines regelmäßigen Sechsecks angeordnet sind. (Proc. Roy. Soc. Edinburgh 43. 180—96. 1923.) BECKER.

Leonard B. Loeb, *Die Beweglichkeiten von Elektronen in Wasserstoff* (vgl. Physical Review [2] 19. 24; C. 1922. I 608). Vf. mißt mit Hilfe einer modifizierten Wechselfeldmethode (Feldstärke bis zu 70 Volt/cm) für Drucke von 73 bis 635 mm die Beweglichkeiten von Elektronen in reinem H_2 ; hierzu werden ungedämpfte Schwingungen von 15000 bis 200000 Perioden mittels Glühkathodenröhren erzeugt u. mit einem Präzisions-Wellenmesser bestimmt. Der störende Effekt, der von Ionen anwesender Verunreinigungen herrührt, wird mittels eines verzögernden Feldes von 6 Volt ausgeschaltet. Die auf 76 cm Druck bezogene Elektronenbeweglichkeit läßt sich am besten durch die Gleichung: $k = 2,74 \cdot 10^9 / [399 + \sqrt{d \cdot 760/p}]$ darstellen. (\sqrt{d} = krit. Feldstärke in Volt/cm u. p -Druck in mm). Diese Gleichung ist prakt. mit der für N_2 in weniger exakten Meßreihen gefundenen identisch. Ein Vergleich mit TOWNSENDS theoret. Ansatz: $k = a/[b + \sqrt{d \cdot 760/p}]^{1/2}$ läßt vermuten, daß entweder die mittlere freie Weglänge eines Elektrons oder sein Energieverlust Funktionen seiner Geschwindigkeit sind. Bei kleinen Feldstärken ist die Beweglichkeit bei 1 at Druck = $68,6 \text{ m/sec}$, während die Theorie $130,6 \text{ m/sec}$ ergibt. (Physical Review [2] 20. 397—404. 1922. Nat. Research, Fellowship, Ryerson, Phys. Lab.) FRANKENBURGER.

Bergen Davis, *Das Einfangen von Elektronen durch sich schnell bewegende α -Teilchen*. Die Verss. von RUTHERFORD, MARSDEN u. TAYLOR zeigen, daß die α -Teilchen anfangen, Elektronen aufzunehmen, wenn die Geschwindigkeit bis $0,4$ der anfänglichen ($v_1 = 0,4 v_0$) abgenommen hat. Aus den Verss. von HENDERSON Philos. Magazine [6] 44. 42; C. 1923. I. 1383) folgt, daß bei dieser Geschwindig-

keit das α -Teilchen 1 Elektron aufnimmt. Hierauf eilt es weiter u. nimmt ein zweites Elektron auf, wenn seine Geschwindigkeit $v_2 = 0,15 v_0$ u. wird ein He-Atom. Die Anfangsgeschwindigkeit aus Ra-C ist $v_0 = 2,06 \cdot 10^8$ cm/sek.; $v_1 = 0,4 v_0 = 8,2 \cdot 10^7$ cm/sek., $v_2 = 0,15 v_0 = 3,1 \cdot 10^7$ cm/sek. Vf. hebt hervor, daß das Einfangen eines Elektrons versagt infolge der hohen Geschwindigkeit der α -Teilchen. Das freie Elektron hat das Bestreben, sich sofort zu dem α -Teilchen hinzubewegen. Bewegt sich aber letzteres mit einer größeren Geschwindigkeit als die Fallgeschwindigkeit eines Elektrons in den K-Ring, so wird das Elektron den K-Ring nicht erreichen und keine Vereinigung stattfinden. Vf. berechnete die Grenzgeschwindigkeit für ein in den K-Ring fallendes Elektron, wenn 1. das α -Teilchen doppelte Ladung, 2. einfache Ladung besitzt, u. schließt, daß α -Strahlen von beliebiger Anfangsgeschwindigkeit das erste u. zweite Elektron bei derselben Geschwindigkeit einfangen. (Nature 111. 706. 1923 New York, Univ.) K. WOLF.

John A. Eldridge, *Die Energieverluste bei Ionisierung und Resonanz im Quecksilberdampf*. (Physical Review [2] 20. 456—75. 1922. — C. 1922. III. 1278.)

FRANKENBURGER.

R. Minkowski und H. Sponer, *Über die freie Weglänge langsamer Elektronen in Gasen*. Während HUND (Ztschr. f. Physik 13. 241; C. 1923. III. 648) das anomale Verh. der Elektronenweglänge in Gasen theoret. behandelt, zeigen Vf., daß offenbar die im Ar gefundene Anomalie der freien Weglänge (vgl. RAMSAUER, Ann. der Physik 64. 513; C. 1921. III. 850) eine allgemeine Eigenschaft der Edelgase ist, die mehr oder weniger stark bei den einzelnen zum Ausdruck kommt. Die Messungen wurden mit einem Glassapp. ausgeführt, wie er aus den Arbeiten über Elektronenstoß bekannt ist. Die Unterss. wurden auf die 5 Edelgase, He, Ne, Ar, Kr, X, erstreckt. Die erhaltenen Resultate werden an Hand von Kurven diskutiert. So zeigen die Kurven für Ar, die bei einem Ar-Druck von 2,3 mm u. 3 verschiedenen Glühdrahtströmen aufgenommen wurden, bei 0 Volt ein steiles Maximum, das auf die große Elektronenweglänge bei kleinen Geschwindigkeiten zurückzuführen ist. Die charakterist. Eigentümlichkeiten der Kurven machen sich um so mehr bemerkbar, je weiter man von der Sättigung entfernt ist. Bemerkenswert ist, daß die Anomalie der freien Weglänge alle die Stellen, an denen durch unelast. Stöße langsame Elektronen auftreten, wesentlich deutlicher hervortreten läßt, als es in Gasen ohne diesen Effekt der Fall ist. Man kann daher bei genügender Verfeinerung der Methode auf diese Weise bequem Anregungsspannungen messen. Der bei 15 Volt einsetzende Anstieg rührt offenbar von der Ionisation des Ar her. Sobald schließlich die Elektronen nach ihrem ersten unelast. Zusammenstoß noch einmal soviel Energie gewinnen, daß sie ein zweites Mal mit den Ar-Atomen unelast. zusammenstoßen können, muß sich das in den Kurven durch einen weiteren Anstieg bemerkbar machen. In der Tat sieht man bei $11,2 + 11,5 = 22,7$ Volt ein starkes Steigen des Elektronenstromes. Bei Kr zeigt sich eine starke Abhängigkeit der freien Weglänge von der Geschwindigkeit. Ein erneuter Stromanstieg beginnt bei ca. 6 Volt u. kündigt die erste Anregungsstufe im Kr an. Eine zweite Anregungsstufe scheint sich durch den Anstieg hinter 9 Volt bemerkbar zu machen. — Die Messungen am X ergeben, daß aus den Kurven eine ähnlich große Abhängigkeit der Weglänge von der Geschwindigkeit wie bei Kr ersichtlich ist. Vf. schätzen die erste Anregungsspannung in X auf 7—8 Volt. — Beim Ne zeigt sich in Übereinstimmung mit RAMSAUER (Ann. der Physik [4] 64. 513; C. 1921. III. 850) nur ein sehr schwacher Gang der Elektronenweglänge mit ihrer Geschwindigkeit. Auch beim He zeigt die Weglänge eine kleine, aber deutlich bemerkbare Veränderung mit der Geschwindigkeit. Daß die Anregungsspannungen des He, die man etwas vor 19 Volt, bei 21 Volt u. in Wiederholung bei etwa 39 Volt erkennt, hier deutlicher als beim Ne hervortreten, liegt an der größeren

Häufigkeit der Quantensprünge im He. (Ztschr. f. Physik 15. 399—408. 1923. Göttingen, Hamburg, Univ.) K. WOLF.

Oswald Blackwood, *Die Existenz von Ionen hoher Beweglichkeit.* (Vgl. Physical Review [2] 15. 544; C. 1922 I. 80) Vf. überprüft die Angaben von NOLAN, (Proc. Royal Soc. London, Serie A 44. 112; C. 1919. I. 500), demzufolge in feuchter Luft Ionen von 8 verschiedenen Beweglichkeiten zu entstehen vermögen (vom 1 bis 7fachen des n . Beweglichkeitswertes). In Wiederholung der Nolanschen Verss. erzeugt Vf. durch Ra-Strahlung Ionen in einer kleinen, abgeschirmten Kammer nächst der unteren Platte eines langen Kondensators u. treibt die ionisierte Luft durch das elektr. Feld, wobei mittels der in der Zeiteinheit die obere Platte erreichenden Ionen deren Beweglichkeit bestimmbar ist. Die von NOLAN auf verschiedene Beweglichkeiten zurückgeführten Unregelmäßigkeiten der erhaltenen Stromspannungskurven stellen sich als eine Folge der Ungleichmäßigkeiten des Luftstromes dar, sie verschwinden bei gleichmäßiger Strömung. Vf. stellt mittels Zwischenschaltung eines Pb-Schirmes zwischen die Ra-Röhrchen u. die Meßkammer entgegen NOLAN eine Volumenionisierung in dieser Kammer fest, die vermutlich von sekundärer, vom Pb-Schirm emittierter Röntgenstrahlung herrührt. Bei Ausschaltung dieser Sekundärstrahlung durch Verwendung eines nur α -Strahlung emittierenden Po-Präparates ergibt sich die Ionenbeweglichkeit als normal. (Physical Review [2] 20. 499—504. 1922. Pittsburgh, Pa. Univ.) FRANKENBURGER.

Richard Becker, *Über die thermische Ionisierung von Gasen und die ihr zugrunde liegenden Elementarprozesse.* Ein Vers., das im therm. ionisierten Gas bestehende Gleichgewicht u. die Ionisierungsgeschwindigkeit quantenstatist. zu berechnen. Die Ionisierungsrk. bietet folgende Vorteile vor übrigen chem. Rkk.: 1) die M . des einen Reaktionsteilnehmers ist verschwindend klein gegen die der übrigen, 2) einige der das therm. Gleichgewicht erzeugenden Elementarprozesse sind durch Messungen des Absorptionsvermögens, des elektronenabsorbierenden Querschnitts sowie der Ausbeute bei Stoßionisationsverss. einer gesonderten quantitativen Best. zugänglich. (Ztschr. f. Physik 18. 325—43. 1923. Berlin-Grünwald.) BIK.

A. K. Brewer und Farrington Daniels, *Die Bildung von Gasionen bei der Oxydation von Stickoxyd.* Es sollte untersucht werden, ob bei chem. Rkk. Ionen bzw. freie Elektronen entstehen, oder ob Anwesenheit von Ionen Vorbedingung für den Eintritt einer Rk. ist. NO wurde in einem elektr. Feld mit O_2 zusammengebracht. Bei einem Umsatz von 50 ccm NO pro Min. u. einer Spannung von 450 V/cm wurde ein Strom von der Größenordnung 10^{-14} Amp. erhalten. Durch Leerverss. wurde festgestellt, daß die Gase ursprünglich keine Ionen enthielten, ferner, daß der Strom nicht durch Reibungs- oder Thermoelektrizität erzeugt wurde. Die Stromstärke war direkt proportional der Strömungsgeschwindigkeit der Gase u. damit der Anzahl der reagierenden Moleküle u. der Feldspannung. Berechnungen ergaben, daß sich pro Sek. 10^6 Ionen bzw. Elektronen an der Stromleitung beteiligten, das ist 1 auf je 3×10^{18} reagierende Moleküle. Zur Erklärung dieses geringen Wirkungsgrades werden 3 Hypothesen entwickelt. (Trans. Amer. Electr. Soc. 44. 171—82. 1923. Madison [Wisc.], Univ. Sep.) HERTEB.

A. D. Power, *Der Koeffizient für die Wiedervereinigung der natürlichen Ionen in Luft und andre, mit schwacher atmosphärischer Ionisierung verknüpfte Erscheinungen.* Vf. schildert die verschiedenen Methoden zur Messung des Koeffizienten der Wiedervereinigung von Gasionen. Experimentell wird derselbe im Gegensatz zu seiner sonst üblichen Best. an „künstlich“ durch radioaktive Strahlung stark ionisierten an „natürlich“ infolge der atmosphär. Ionisierung ionisierten Gasen ermittelt. Die für einige Verss. angewendete Methode von MCCLUNG (Philos. Magazine 3. 283. [1902]) wird durch ein neues Verf. ersetzt, bei dem die Messung der Zunahme der Ionenzahl pro ccm mit der Zeit verfolgt wird. Die der Diffusion

der Ionen Rechnung tragende Korrektur beruht auf einer für die Gleichung $\frac{dn}{dt} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} - \beta n + q$ gefundenen Lösung (n = Zahl der pro ccm jeweils vorhandenen Ionen, D = Diffusionskoeffizient, x = Abstand vom Entstehungsort der Ionen, q = Zahl der pro ccm u. Sek. entstehenden Ionen, β = Wiedervereinigungskoeffizient). Die Resultate bestätigen das Ergebnis von v. SCHWEIDLER (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien [IIa] 128. 947; C. 1921. III. 715), daß es zweckmäßiger ist, für natürliche Ionisierung in atmosphär. Luft einen von der 1. Potenz der Ionenzahl, als einen von deren Quadrat abhängenden Wiedervereinigungskoeffizienten einzusetzen. Vf. erweist die Gültigkeit dieser Beziehung auch für abgegrenzte Luftvoll. u. Ionisierungen mittels α - u. β -Strahlen bis zu 400 Ionen pro ccm u. Sek. u. verschiedene Reinheitsgrade der Luft; auch für Verss., bei denen Feuchtigkeit u. Staubpartikel vermieden sind, erweist sie sich als zutreffend. β zeigt sich als ziemlich konstant = etwa 6×10^{-8} bei niedrigen Ionisierungsintensitäten u. geringem Staubgehalt. Diese Ergebnisse erweisen, daß die von der 1. Potenz der Ionenzahl abhängende Wiedervereinigung nicht mit der Anwesenheit von Staubteilchen u. Feuchtigkeit zu erklären ist; vermutlich bildet Unregelmäßigkeit der Ionenverteilung die Ursache. Letztere Erscheinung wird diskutiert u. einige Verss. über „Kettenionisierung“ geschildert. Eine auf der dynam. Theorie der Gase fußende Rechnung zeigt, daß eine relativ geringe Zahl von Staubteilchen genügt, die Größe β zu deuten, falls diese vom Vorhandensein letzterer abhängig wäre. Die großen Ionisierungsströme u. geringen Werte von n bei Einführen künstlichen Regens, Rauches u. Dampfes in die Ionisierungskammer werden auf die Entstehung großer, langsam bewegter Ionen zurückgeführt. — Theoret., durch Verss. gestützte Überlegungen zeigen, daß für niedrige Potentiale die Kapazität eines Luftkondensators mit etwa 20 cm Plattenabstand infolge natürlicher Ionisierung auf das 2,7fache anwächst. Experimentell wird die Ansicht gestützt, daß die Platten eines Kondensators nach plötzlicher Erdung im Endzustand das Potential Null aufweisen, gleichgültig, wie die ursprüngliche Ionenverteilung war. (Journ. Franklin Inst. 196. 326–52. 1923. Minnesota, Univ.)

FRANKENBURGER.

Gerhard Kirsch und Hans Pettersson, *Langspurige Partikel aus radioaktiven Niederschlägen*. Vf. schließen in ein dünnwandiges Hartglasgefäß ein Gemisch von trockener Ra-Emanation mit O₂ ein u. belegen die Außenseite des Gefäßes mit dünnen Schichten des zu untersuchenden Metalls oder dessen Oxyd. Dann messen sie als Maß für den Abbau des Elements durch das α -Strahlenbombardement die Reichweite der H-Teilchen in Luft. Dabei zeigte sich, daß die nach dieser Methode von Sc, V, Co, As, Zn ausgesandten langspurigen Teilchen (> 30 cm in Luft) nur das 3- bis $4 \cdot 10^{-8}$ fache jener Anzahl betragen, welche RaC pro Sek. in diesem Gefäß aussendet. Von folgenden Elementen wurden in Luft folgende längste 11-Strahlenspuren gemessen: Si (Quarz) 18 cm, Be (BeO) 12 cm, Mg (MgO) 13 cm, Li (Li₂CO₃) 10 cm. Mit Li sind die Verss. weniger eindeutig, da dieses H-Verbb. okkludiert haben könnte. (Nature 112. 394–95. 1923. Wien, Inst. f. Ra-Forschung.) BE.

William Duane, *Die Übertragung von Bewegungsgröße der Strahlung auf Materie nach Quanten*. (Vgl. DUANE u. PATTERSON, Physical Review [2] 15. 546; C. 1922. III. 810.) Die Reflexion von solchen X-Strahlen an einem Krystall, die für die Atome des Krystalls charakterist. sind, ist nicht in einfacher Weise durch Interferenz gemäß der Wellentheorie des Lichtes zu erklären. Vf. geht deshalb zu ihrer Erklärung zu einer Quantentheorie über. Er macht dabei die Annahme, daß die Bewegungsgröße der Strahlung von der Materie nach Quanten aufgenommen u. abgegeben wird u. nimmt die Gesetze der Erhaltung von Energie u. Bewegungsgröße für diese Übergänge als gültig an. Die Vorstellungen werden für den Fall der Reflexion eines X-Strahles an einem Krystall im einzelnen durchgeführt. Vereinfacht wird die Rechnung durch die Hypothese, daß die Krystallachsen senkrecht

zueinander liegen u. daß der X-Strahl den Krystall parallel zu einer Gruppe von Hauptebenen trifft. Das Problem reduziert sich damit auf ein zweidimensionales. Es wird so das Bragg'sche Gesetz für die Reflexion von X-Strahlen an Krystallen abgeleitet. Allgemeinere Beziehungen werden durch Einführung der Energie in die Gleichungen erhalten. Im Falle der Reflexion charakterist. Strahlen wird die Theorie etwas komplizierter. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß ein bestimmter Teil der Energie des einfallenden Strahles dazu dient, ein Elektron von einem Atom mit einer bestimmter Geschwindigkeit abzulösen, u. es ist daher der Übergang von Bewegungsgröße auf das Atom u. das emittierte Elektron ebensogut wie derjenige auf den Krystall in Betracht zu ziehen. Die erhaltenen Gleichungen ergeben, daß die charakterist. Strahlungen vom Krystall in solchen Richtungen ausgehen, wie sie den Gesetzen der Beugung entsprechen. Die $K\beta$ -Reflexionen sollen nach der Theorie intensiver sein u. schärfer hervortreten als die $K\alpha$ -Reflexionen, u. noch schärfer sollten die $K\gamma$ -Reflexionen hervortreten. Endlich sollen die Reflexionen in den Spektren höherer Ordnung markanter sein als in denen niederer Ordnung. Alle diese Eigentümlichkeiten sind vom Vf. früher an den von ihm entdeckten charakterist. Strahlungen experimentell beobachtet worden, so daß sich also die Theorie auch in Einzelheiten bestätigt. Die Theorie ist auch auf die Reflexion, Brechung u. Beugung des sichtbaren Lichtes anwendbar. Die Hauptaufgabe hierbei ist die Auswahl geeigneter Parameter von der Dimension einer Länge. Behandelt wird im einzelnen vom Standpunkt der Quantentheorie aus das Beugungsgitter sowie die Reflexion von einer dünnen Platte. Für den photoelektr. Effekt wird eine von der Einsteinschen nicht sehr abweichende Formel erhalten, die auf den Energieübergang auf das Atom wie auf denjenigen auf das Elektron Rücksicht nimmt. (Proc. National Acad. Sc. Washington 9. 158—64. 1923. Harvard Univ.)

BYK.

M. Luckiesh, L. L. Holladay und A. H. Taylor, *Die kurzwellige Strahlung von Wolframglühfäden*. Eingehende Unters. über die spektrale Lage u. Intensitätsverteilung der von glühenden W-Drähten emittierten Strahlung; gleichzeitig geben die Vf. experimentell ermittelte Angaben über die spektrale Durchlässigkeit verschiedener Glas- u. Quarzsorten sowie über die Empfindlichkeiten einzelner Plattenemulsionen. Einzelheiten vgl. Originalabhandlung. (Journ. Franklin Inst. 196. 353—73. 1923. Nela Park, Cleveland.)

FRANKENBURGER.

Ernest Rutherford, *Die Lebensgeschichte eines α -Teilchens*. Übersicht über die letzten Arbeiten des Vfs. u. seiner Mitarbeiter. (Nature 112. Supplement 305—12. 1923.)

BECKER.

P. Ludewig und F. Renner, *Untersuchung der durch Radiumstrahlen hervorgerufenen Farbänderung von Krystallen mit Hilfe des Ostwaldschen Farbmeßverfahrens. I. Bestrahlung von farblosem Steinsalz*. Die 2 mm dicken NaCl-Platten wurden der Einw. eines Ra-Präparats (40,68 mg Ra) ausgesetzt, wobei auf gleichmäßige Bestrahlung besonders geachtet wurde. Sie nahmen allmählich den Farbton Nr. 7 bis 8 des Ostwaldschen Farbkreises an (Bernsteingelb.) Der Weißgehalt der Farbe des Krystalls nahm anfangs sehr schnell, später nur langsam ab, der Schwarzgehalt blieb nahezu konstant. Die endgültige Intensität der Färbung wurde in 56 Tagen noch nicht erreicht. Verss. über die Abschirmung der β - u. weichen γ -Strahlung zeigten, daß die beiden Strahlungsarten sich qualitativ gleich verhalten. (Ztschr. f. Physik 18. 183—98. 1923. Freiberg i. S., Bergakademie.)

T. V. Barker, *X-Strahlen und Krystalsymmetrie*. Vf. weist auf die Unstimmigkeit hin, die manchmal zwischen der auf physikal.-chem. Weg durch Ätz- u. Lösungsverss. ermittelten Symmetrie eines Krystalls u. der aus der Strukturanalyse mittels Röntgenstrahlen bestimmten Symmetrie besteht. Einen typ. Fall stellt das NH_4Cl dar, dessen makroskop. ermittelte Symmetrie enantiomorph, die röntgeno-

graph. bestimmte holoedrisch ist. Zum Unterschied von der kristallograph. anderweitig verwendeten Bezeichnung schlägt Vf. für diese Art der höher erscheinenden Symmetrie „X-Strahlen-Symmetrie“ vor. Schließlich weist er darauf hin, daß sich die unmittelbaren Aussagen eines Röntgenogramms nur auf die Atomlagen beziehen. Man könnte aber z. B. im Fall des NaNO_3 aus der Röntgenstrahlanalyse nicht entscheiden, ob der Krystall ein Gemisch von Na, N u. O, oder NaNO_3 (ionisiert), u. O, oder Na^+ u. NO_3^- ist, wenn man auch dem letzteren aus chem. Gesichtspunkten den Vorzug gibt. Es bestände strukturtheoret. die Möglichkeit, die Nitrate in Übereinstimmung mit dem Röntgenogramm als eine rac. Verb. aufzubauen, welche sich aus aufeinander folgenden Lamellen eines d- u. l-Nitrats aufbaut, bei welchem die NO_3^- -Gruppe eine dem Quarz ähnliche Anordnung besitzt. (Nature 112. 502—5. 1923. Oxford, Univ.)

BECKER.

W. H. Keesom und J. de Smedt, *Über die Streuung von X-Strahlen durch Flüssigkeiten*. (Journ. de Physique et le Radium [6] 4. 144—51. — C. 1923. I. 8.)

K. WOLF.

D. Coster, *Über die Satelliten der Linien im Diagramm und über die Feinstruktur der Absorptionsdiskontinuitäten der X-Strahlen-Spektren*. Diese Arbeit stellt eine Fortsetzung der früheren Abhandlung über die Unters. der L-Serie (Archives néerland sc. exact. et nat. [3a] 6. 76; C. 1923. I. 1530) dar u. behandelt die Unterschiede zwischen den Theorien des Vfs. u. jener von WENTZEL (Ann. der Physik [4] 66. 437 [1921]). (Vgl. auch C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 77; Physical Review [2] 18. 218; 19. 20; C. 1922. III. 105. 108. 809; Philos. Magazine [6] 44. 546; C. 1923. I. 1250.) (Archives néerland sc. exact. et nat. [3a] 6. 190—97. 1923. Leyden.)

BECKER.

Otto Stelling, *Beitrag zur Kenntnis des Zusammenhangs zwischen chemischer Konstitution und K-Röntgenabsorptionsspektrum*. I. *Untersuchung einiger Phosphorverbindungen*. Vermittelt einer Anordnung, wie sie LINDH (vgl. Dissert. LUND 1923) bei der Unters. von A- u. S-Verbb. benutzt hat, mißt Vf. die K-Röntgenabsorptionskanten des P weiß: $a = 0,51$, $\lambda = 5776,9$ X.E.; P violett, schwarz: $a = 0,84$, $\lambda = 5771,5$ X.E.; Hypophosphite: $a = 1,70$, $\lambda = 5757,5$ X.E.; Phosphite: $a = 1,91$, $\lambda = 5754,1$ X.E.; Phosphate: $a = 2,12$, $\lambda = 5750,7$ X.E. (a = Abstand der Kante — PK β ; λ = 5785,1 X.E.) Die Differenzen der Absorptionskanten der verschiedenen untersuchten Salze bilden eine arithmet. Reihe, was Vf. durch regelmäßige Konstitutionsänderung zu erklären sucht: $\text{H}_2(\text{OH})\text{P}:\text{O}$; $\text{H}(\text{OH})_2\text{P}:\text{O}$; $(\text{OH})_3\text{P}:\text{O}$. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 131. 48—56. 1923. Lund, Univ.)

ULMANN.

J. S. Rogers, *L-Serien von Wolfram und Platin*. Vf. hat mittels einer Coolidgeöhre W- u. mittels einer Gundelachöhre Pt-Strahlung erzeugt u. spektrometr. gemessen. Die tabellar. zusammengestellten Werte bestätigen im allgemeinen die Messungen von DAUVILLIER u. COSTER; für einige schwächere Linien bestehen noch Abweichungen. Vf. fand bei W vier u. bei Pt drei neue Linien, die mit großer Wahrscheinlichkeit aus den Energiebeziehungen resp. mit Hilfe der Moseley'schen Beziehung bzgl. ihrer Herkunft identifiziert werden konnten. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 21. 430—33. 1923.)

KYROPOULOS.

C. Auer von Welsbach, *Über die Öffnungsfunkenspektren und ihre Anwendung in der chemischen Analyse*. Bei der Berührung der Elektroden tritt zunächst ein Anfrühen der vom Strome getroffenen Teilchen ein, was, falls zwischen den Polen Fremdkörper eingelagert sind, zu einer Art Elektrolyse Anlaß gibt. Beim Abheben eines der Pole werden diese hochehitzen Teilchen aus dem Gefüge gerissen, in Dampf verwandelt, u. dieser vermittelt bei genügender Leitfähigkeit die B. des Öffnungsfunkens, der durch rasche Bewegung der Pole auseinandergezogen, schließlich zum Erlöschen gebracht wird. *Öffnungsfunkenspektren* sind unter n. Verhältnissen frei von Luftlinien, geben nur das Spektrum der Polsubstanz u. zu ihrer

B. können bei entsprechender Wahl der Elektroden Körper jeglicher Art, also auch sehr schwer schmelzbare pulverförmige Proben der Spektraluntersuchung unterworfen werden. Letzteres ist für die chem. Analyse von Bedeutung, weil gerade in den verschiedenen Lösungsm. schwer oder unl. Proben chem. schwierig zu untersuchen sind. Die erforderlichen Hilfsmittel hat Vf. früher (Ber. d. Wien. Akad. IIb. 131 [1922]) beschrieben. Durch Einführung hochempfindlicher panchromat. Trockenplatten liegt nun das Ergebnis dieser Arbeiten in Gestalt eines alle wichtigen Spektren enthaltenden Diapositivbildes vor, das in das Gesichtsfeld des Beobachtungsfernrohrs gebracht, dort mit den leuchtenden Spektren zum Vergleiche kommt. Vf. bespricht die Veränderung des *Pt* Öffnungsfunkenspektrums bei Ggw. leicht flüchtiger Substanzen wie *Na*, *Zn* u. regt an, die spektralen Veränderungen, die ein Elementspektrum durch die Ggw. anderer Körper erfahren kann, mit Hilfe großer Gitter einer exakten Unters. zu unterziehen. (Ann. der Physik [4] 71. 7—11. 1923. Schloß Welsbach.) K. WOLF.

M. A. Catalán, *Die Spektren und die Klassifikation nach dem periodischen System*. Elemente der letzten Spalten des period. Systems haben Spektren, die kompliziertere Linien als Triplets, sog. „Multiplets“ besitzen. Dabei ist zu betonen, daß in jedem Spektrum entweder gerade oder ungerade Vervielfältigungen von Linien auftreten: so sind die Multiplette des Cr Triplette, Quintette u. Septette. Mn gibt im Bogen- u. im Funkenspektrum Triplette, während es nach KOSSEL u. SOMMERFELD im Bogenspektrum Dublette geben sollte; doch hat BOCK (Ztschr. f. Physik 15. 206; C. 1923. III. 427) kürzlich im Bogenspektrum des neutralen Mn Oktette, Sextette u. Quartette gefunden. Die Vf. geben dafür weitere Belege. Die Multiplette XI (4415—4502 Å.) u. XII (4766—4772 Å.) werden nach dem Schema n^2_k in Quartette aufgespalten, wo *kj* 31—34, bezw. 42—45 ist. LANDÉS Folgerungen bezüglich der Quartette werden bestätigt. Das Multipl. VIII (3766—3844 Å.) gehört, wie BOCK angibt, tatsächlich nicht dem Mn, sondern Verunreinigungen (Mg?) an. — Die *Ionisationspotentiale* der Elemente K bis In werden graph. als Funktionen der Atomnummern [19—49] aufgetragen. Für das *Ga* berechnet Vf. 5,9 Volt, für das *Se* leitet er 3,8 Volt ab. Die Kurve steigt bis Zn u. Cd an, bei den Erdalkalimetallen findet sich ein weniger ausgeprägtes Maximum.

| Element | Atomzahl | Ionisationspotential | Element | Atomzahl | Ionisationspotential |
|----------|----------|----------------------|----------|----------|----------------------|
| K . . . | 19 | 4,3 V. | Ga . . . | 31 | 5,9 V. |
| Ca . . . | 20 | 6,0 | Se . . . | 34 | 3,8 |
| Sc . . . | 21 | 5,9 (?) | Rb . . . | 37 | 4,2 |
| Cr . . . | 24 | 6,7 | Sr . . . | 38 | 5,7 |
| Mn . . . | 25 | 7,4 | Mo . . . | 42 | 7,1 |
| Cu . . . | 29 | 7,7 | Ag . . . | 47 | 7,5 |
| Zn . . . | 30 | 9,3 | Cd . . . | 48 | 9,0 |
| | | | In . . . | 49 | 5,7 |

(Anales soc. española Fis. Quim. 21. 321—29. 1923. Madrid, Lab. de Investig. Fis.) W. A. ROTH.

H. Nagaoka und T. Mishima, *Eine Kombination eines konkaven Gitters mit einer Lummer-Gehrekeschen Platte oder einem Stufengitter zur Untersuchung der Feinstruktur von Spektrallinien*. Vf. gibt eine Methode an, welche sich besonders für die Unters. des Stark- u. Zeemaneffektes u. für die Analyse diffuser Linien eignet. Es wird eine Lummer-Gehrekeplatte oder ein Stufengitter zwischen die Lichtquelle u. den Spalt eines Konkavgitters gestellt, so daß die Interferenzfransen parallel zum Spalt stehen. Der Spalt selbst soll so weit geöffnet sein, daß 2 bis 3 Ordnungen aufgenommen werden können. Als Beispiel für die Brauchbarkeit dieser Anordnung ist die Trennung des Dubletts der 2536 Hg-Linie (0,0142 Å)

erwähnt. Für sehr feine Messungen ist die Anwendung von gekreuzten Platten vorzuziehen, da hiermit noch weitgehendere Feinheiten bei der Auflösung zu erzielen sind. (Astrophys. Journ. 57. 92—97. 1923. Tokio.) BECKER.

H. Schüler, *Über eine quantitative Beziehung beim normalen Kathodenfall von Glimmentladungen.* (Vgl. Ztsch. f. Physik 14. 32; C. 1923. III. 109; FRANCK, Ztschr. f. Physik 11. 155; C. 1923. I. 103.) Trägt man als Ordinate die Werte der n . Kathodenfälle auf (vgl. ROTTGARDT, Ann. der Physik 33. 1161 [1910]) u. zieht im Abstände p Volt, der Ionisierungsspannung des H-Atoms, Parallelen zur Abszisse, so ergibt sich, daß die Elemente der ersten Gruppe des period. Systems immer um 16,4 Volt differieren, d. h. Ionisierungsspannung des H-Atoms + Dissoziationsarbeit, während die Elemente der höheren Gruppen des period. Systems sich nur um die Ionisierungsarbeit des H-Atoms unterscheiden. Die Gesetzmäßigkeit, die hier beim H_2 zum Ausdruck kommt, ist auch beim He u. N_2 andeutungsweise vorhanden. (Physikal. Ztschr. 24. 259—61. 1923. Tübingen.) K. WOLF.

E. Mecke, *Das Bandenspektrum des Jod.* J besitzt, wie alle Halogene, ein typ. Pseudokantenspektrum, das sich aus ungeheuer zahlreichen u. unter geeigneten Bedingungen sehr scharfen Einzellinien zusammensetzt. Vf. hat früher (Ztschr. f. Physik 7. 75 [1921]) die Einordnung der Resonanzlinien in Serien behandelt. In des fehlte bisher der Nachweis des Zusammenhanges mit dem Absorptionsspektrum. Da die Liniendichte im Rot geringer ist als im Gelb, Grün u. Blau, so ist in der ersten Ordnung eines großen Konkavgitters wenigstens im Rot eine völlige Auflösung möglich. Vf. beschränkte sich darauf, die Kanten so vollständig wie möglich zu messen u. im Rot mehrere Banden vollständig auszumessen. So ergibt sich die Möglichkeit, einen Vergleich mit dem Resonanzspektrum auszuführen u. einen sicheren Einblick in den Bau des Spektrums zu gewinnen. Die für die Durchführung der spektroskop. Messungen erforderlichen Hilfsmittel werden beschrieben, die Messungen der 130 Kanten in 11 Tabellen zusammengestellt; Wellenlängen u. Frequenzen sind hierbei aufs Vakuum reduziert worden. Die schärfsten Kanten befinden sich im Gebiete λ 6000—6500. Zur Seriendarstellung wählte Vf. die Dealdressche Formel. Jeder einzelnen Kante sind 2 ganzzahlige Laufzahlen zugeordnet; je nach dem Zuordnungsprinzip geben die n_1 ($n_1 = \text{Konst}$) die Glieder der *Längsserien*, n_2 die Glieder der *Querserien* ($n_2 = \text{konst.}$). Da Produkte ($n_1 \cdot n_2$) nicht auftreten, so müssen sich eine Reihe von konstanten Schwingungsdifferenzen auffinden lassen, die keinen systemat. Gang zeigen dürfen. Dies ist beim J-Spektrum der Fall, wie aus Tabelle 12 u. 13 ersichtlich. Die folgenden Tabellen (14—17) geben die Meßresultate für die 4 Bandenköpfe (Linienserie) in Wellenlängen u. Schwingungszahlen. Die Ähnlichkeit der erhaltenen Kurven zeigt die völlige Unabhängigkeit der Quer- u. Längsdifferenzen von einander. Bemerkenswert ist es nun, daß in jeder Bande stets nur eine Serie anzutreffen ist; in keiner der untersuchten Banden finden sich Anzeichen dafür, daß von der Kante etwa noch eine zweite Serie ausgeht. Von den Kanten scheinen demnach nur „ Q “-Serien (vgl. SOMMERFELD, Atombau u. Spektrallinien, 3. Aufl., 1922, S. 526ff.) auszugehen. — Die *Resonanzemission* des J, d. h. die durch monochromat. Erregung erzeugte Fluoreszenzstrahlung, ist ein voll ausgebildetes Serienspektrum vom Bandentypus. Eine ganze Anzahl von Linien, von denen eine stets mit der erregenden Linie zusammenfällt, folgen in nahezu konstanten Abständen von etwa 70 Å. aufeinander. Ein Vergleich mit dem Absorptionsspektrum zeigt, daß ohne Ausnahme bei der Fluoreszenz Linien der Querserien emittiert werden. Die Resonanzlinien lassen sich noch bis zu viel höheren Laufzahlen verfolgen als in Absorption (bei der grünen Hg Linie z. B. bis zum 28. Glied); dazu treten jedesmal noch kurzwelligere Komponenten auf. (Vgl. PRINGSHEIM, Ztschr. f. Physik 7. 206; C. 1922. I. 1002.) Das hauptsächlich Vorwiegen der Querserien im Fluoreszenzspektrum erklärt die

Tatsache, daß das Fluoreszenzspektrum im grünen Spektralbereich vom J-Dampf viel stärker absorbiert wird als im roten. (Vgl. PRINGSHEIM, Ztschr. f. Physik 8. 126; C. 1922. III. 859.) Jede Hg-Anregungslinie ist imstande, gleichzeitig eine ganze Anzahl von Resonanzserien (Linienserien) zur Emission zu bringen. Es scheinen zunächst durchweg Serien von Dubletts zu sein. Vf. stellt ein Serienschema auf. Eine Schwierigkeit in der Deutung dieser meist schwachen Serien besteht darin, daß die Anregung nie streng monochromat. ist. Als Zuordnungskriterium wendet Vf. die Serienzusammenhänge der Absorptionslinien an (vgl. WOOD, Philos. Magazine [6] 35. 236; C. 1918. II. 169) u. gelangt zu einer wahrscheinlichsten Zuordnung unter Berücksichtigung aller Daten. Welche Linien der einzelnen Absorptionsserien für die Anregung in Betracht kommen, läßt sich nicht ohne weiteres entscheiden. Wollte man jeder Absorptionslinie eine Resonanzdublettserie zuordnen, so käme man bald zu Widersprüchen. Auch die einfache Deutung des Dublettabstandes nach LENZ (Physikal. Ztschr. 21. 691; C. 1921. I. 714) ist nur dann zutreffend, wenn die Nulllinie bereits die zweite Linie von der Kante ist. Vielleicht kann man annehmen, daß in Absorption nur der „Q“-Zweig gefunden wird, in Fluoreszenz auch noch der „P“- u. „R“-Zweig. Schließlich gibt Vf. eine Termdarstellung der Banden (vgl. PRINGSHEIM, Ztschr. f. Physik 5. 130; C. 1921. III. 1267) u. hebt bei der Frage, welches Molekülmodell beim J zu erhalten ist (vgl. LENZ, Physikal. Ztschr. 21. 691; C. 1921. I. 714) hervor, daß beim J eine andere, eigenartige Intensitätsverteilung auftritt. Wir haben es anscheinend mit einem ganz anders gestalteten Bandentypus zu tun, als er etwa beim Cyaanpektrum oder ähnlichen Spektren mit charakterist. Bandengruppen vorliegt. (Ann. der Physik [4] 71. 104—34. Bonn, Univ.) K. WOLF.

G. Déjardin, *Ionisation von He und Anregung der Spektren dieses Gases durch Elektronen kleiner Geschwindigkeit*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 592. 1203; C. 1923. I. 291. 1613.) Der benutzte App. ist eine Dreielektronenröhre. Vf. stellte sich die Aufgabe, mit Hilfe des Spektrographen den Ionisationsursprung in reinem oder verunreinigtem He, das der Wrkg. von Elektronen ausgesetzt wird, deren Geschwindigkeit geringer ist als die krit. Ionisationsgeschwindigkeit, zu untersuchen u. ferner die genauen Anregungsbedingungen des Funkenspektrums zu ermitteln. Diese Unters. wurde vor der Veröffentlichung der Arbeiten von DAVIES (Proc. Royal Soc. London, Serie A 100. 599; C. 1922. III. 224) durchgeführt; die erhaltenen Resultate sind in Übereinstimmung mit denen von DAVIES, erstrecken sich bis ins Ultraviolette u. bringen Einzelheiten über die He-Ionisation unterhalb 25 Volt u. über das Verh. des Hg-Dampfes. (Journ. de Physique et le Radium [6] 4. 121—27. 1923.) K. WOLF.

L. Silberstein, *Das Heliummodell mit gekreuzten Bahnen, sein Ionisationspotential und die Lymanserie*. (Vgl. Philos. Magazine [6] 44. 257; C. 1923. I. 878.) Vf. gibt eine Formel für die Gesamtenergie des n. He unter Benutzung des Coulombschen Kraftgesetzes u. Behandlung der beiden Bahnen als kreisförmig. Es werden verschiedene Neigungswinkel ι der Bahnen gegeneinander betrachtet insbesondere solche, die rationalen einfachen Werten von $\cos \iota$ entsprechen. Man erhält für $-\cos \iota = \frac{1}{2}$ das richtige Ionisationspotential u. für $-\cos \iota = \frac{5}{6}, \frac{2}{3}, \frac{3}{5}, \frac{4}{5}$ die beobachteten Lymanlinien $\lambda_4, \lambda_3, \lambda_2, \lambda_1$. Dabei ist der Anfangszustand stets der von He⁺. Ob das n. He in der Tat $\iota = 120^\circ$ entspricht, erscheint zweifelhaft. (Nature 111. 567. 1923. Rochester, New York.) BYK.

R. A. Sawyer und R. F. Paton, *Das Vakuumbogenspektrum des Siliciums*. Es wurden Si-Elektroden von weniger als 1 mm Durchmesser in einen Messingkasten mit Quarzfenster eingesetzt u. bei dem höchst erreichbaren Vakuum ein Bogen bei etwa 70000 Volt erzeugt. Außer den von Verunreinigungen herrührenden Linien wurden zwischen 2100 u. 6700 Å 227 Si-Linien gemessen, welche in

Tabellen, verglichen mit früheren Messungen, angeführt sind. Die Meßgenauigkeit betrug zwischen 6700—5500 u. 4070—3400 etwa $\pm 0,2 \text{ \AA}$, im übrigen Bereich $\pm 0,1 \text{ \AA}$. (Astrophys. Journ. 57. 279—93. 1923. Michigan, Univ.) BECKER.

E. O. Hulburt, *Die Intensitätsverteilung in den verbreiterten Balmererien des Wasserstoffs*. Vf. mißt mit Hilfe eines, mit wss. Lag. eines schwarzen Farbstoffs hergestellten Neutralkeils die Intensitätsverteilung der mittels Kondensatorentladungen verbreiterten H_{β} , H_{γ} u. H_{δ} -Linien für H_2 -Drucke von 48 bis 210 mm Hg. Die Verbreiterung erweist sich stets als symmetr. u. bis zu etwa 60 \AA für jede der Linien bei 250 mm Druck anwachsend; die Intensitätskurven geben Anzeichen einer charakterist. Struktur für jede der Linien. Eine in Serie zur Entladungsröhre geschaltete, gekühlte Funkenstrecke bewirkt Zunahme, Einschalten einer Selbstinduktion Abnahme der Verbreiterung. Zufügen von He oder N_2 bis zum gleichen Totaldruck bleibt ohne Einfluß auf die Verbreiterung. Vf. gibt auf Grund der Annahme, daß die Linienverbreiterung von einem Starkeffekt der elektr. Felder der ionisierten u. strahlenden Atome auf die emittierenden H-Atome herrührt, eine mathemat. Formulierung, bei deren Herleitung er ein Wahrscheinlichkeitsgesetz für die Verteilung der Atome u. Ionen, sowie ein reziprokes Quadratwurzelgesetz für die Feldstärke zugrundelegt, sowie die Sommerfeldschen Quantenausdrücke für die Starkesche Verschiebung einführt. Vergleich der hiernach theoret. zu erwartenden mit den experimentell ermittelten Intensitätsverteilungen ergibt befriedigende Übereinstimmung. Demzufolge ist die erhebliche Linienverbreiterung bei der Kondensatorentladung durch die momentan sehr hohen Stromdichten u. den denselben entsprechenden großen Anteil ionisierter Atome verursacht. (Physical Review [2] 22. 24—36. 1923. Jowa, Univ.) FRANKENBURGER.

E. Gehrcke und E. Lau, *Das Viellinienspektrum des Wasserstoffs*. II. *Mit einem Zusatz über das kontinuierliche Spektrum*. (I. vgl. Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss. Berlin 32. 453; C. 1923. III. 988.) Vff. haben vermittelt der Methode eines gebremsten Kathodenstrahls zwecks Feststellung der Anregungsbedingungen der einzelnen Linien das ganze Spektrum eines solchen, in H erzeugten Strahls photographiert u. gefunden, daß die roten u. grünen Banden durch langsame Kathodenstrahlen stärker angeregt werden als durch schnellere, im Gegensatz zu anderen Linien des Viellinienspektrums. Die gewonnenen Photographien u. Meßresultate werden gebracht, desgleichen ausführliche tabellar. Angaben über die Struktur der $\Delta\lambda$ -Banden. Bei Annahme einer Anregungsspannung von 12 Volt ist keine Abhängigkeit der Linien der $\Delta\lambda$ -Banden von derselben zu bemerken. Das Intensitätsverhältnis der Linien u. dessen Veränderlichkeit wird diskutiert. — Die Ausmessung des kontinuierlichen H-Spektrums ergab, daß hier ebenso wie beim Viellinienspektrum sowohl die maximale Helligkeit wie die Grenzhelligkeit am Ende des Kathodenstrahls bei einer bestimmten, von der Wellenlänge unabhängigen Elektrodengeschwindigkeit liegt. — Zum Schluß versuchen Vff. die beobachteten Erscheinungen zu erklären. (Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss. Berlin 24. 242—52. 1923.) ULMANN.

H. Reinheimer, *Über das Funkenspektrum des Rubidiums*. (Vgl. DUNOYER, C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 472; C. 1921. III. 1186.) Es wird das Funkenspektrum des Rb oberhalb $\lambda 3300$ gemessen u. ein Vergleich dieses Spektrums mit demjenigen des Kr, dem es gemäß dem Sommerfeld-Kosselschen Verschiebungssatz entsprechen sollte, angestellt, wobei vorausgesetzt wird, daß im Rb-Funkenspektrum das Spektrum des einfach ionisierten Metalls vorliegt. — Zur Kontrolle dienten die mit photographierten He-Linien. Zwischen $\lambda 7320$ u. $\lambda 3320$ wurden im ganzen 142 Rb-Linien gemessen, darunter 12 Linien des Serien-(Bogen-)Spektrums. Als Verunreinigung fand Vf. neben den beiden D-Linien nur 23 Argonlinien, offenbar von Spuren von A im benutzten He herrührend. Die 12 Serienlinien des Bogen-

spektrums konnten genau gemessen werden u. sind tabellar. zusammengestellt. Das Paar 4201/4215 erscheint auch in der Röhre selbst umgekehrt, u. zwar nur mit der Intensität 1. Aus der zweiten Nebenserie ergibt sich der Duplettabstand $2p_2 - 2p_1$ gleich 237,60 in guter Übereinstimmung mit der ersten Nebenserie. Es wird hier die schwache Komponente $2p_1 - 5d_1$ nachgewiesen u. gemessen; sie liefert $2p_2$ bis $2p_1 = 237,58$. Für die übrigbleibenden 130 Linien des Funkenspektrums sind bisher keine Gesetzmäßigkeiten bekannt. Nach der Theorie ist eine Analogie zwischen dem Bau des Bogenspektrums des Kr u. dem Funkenspektrum des Rb zu erwarten. Indes ist der Bau des Kr-Spektrums noch nicht aufgeklärt. Ein vorläufiger Vergleich ist möglich, wenn man zunächst einen Vergleich zwischen dem Spektrum des Ne u. demjenigen des Rb^+ durchführt. Die diesbezüglichen Einzelheiten sind im Original nachzulesen (vgl. LANDÉ, Physikal. Ztschr. 22. 417; C. 1922. III. 14). Ein großer Teil der beobachteten Linien des Rb^+ läßt sich in zwei Gruppen einordnen. Es wurden 9 Differenzen gefunden, die sich häufig wiederholen u. stets in derselben Reihenfolge auftreten. Die in beiden Folgen auftretenden Differenzen sind offenbar die $2p_1 - 2p_2$. In der Tatsache, daß im Funkenspektrum des Rb eine so hohe Mannigfaltigkeit des p Terms auftritt, liegt eine Analogie mit den Edelgasen vor, u. damit ist zunächst qualitativ eine Bestätigung des Sommerfeldschen Verschiebungssatzes gegeben. (Ann. der Physik [4] 71. 162 bis 177. 1923. Bonn, Univ.) K. WOLF.

George Spencer Monk, *Poleffekt, Druckänderungen und Messungen der Wellenlängen im Manganspektrum*. Vf. mißt für die stärkeren Mn-Linien zwischen 4470 u. 6021 Å den Poleffekt, den Einfluß des Druckes u. die Wellenlängen, indem er einen Kohlebogen als Lichtquelle benutzt, dessen positiver Pol ausgehöhlt u. mit MnO_2 gefüllt war. Es zeigte sich, daß eine Druckerhöhung eine unsymmetr. Verbreiterung der Linien hervorrief u. daß diese in Beziehung zum Poleffekt zu stehen scheint. Bei Verwendung von Kohleelektroden war nur ein sehr geringer oder gar kein Poleffekt wahrzunehmen, wenn diese mit $MnCl_2$ gefüllt waren. Etwas stärker war der Effekt bei Verwendung von MnO_2 u. am stärksten zu beobachten bei Anwendung metall. Elektroden. Weiter werden die Wellenlängen von 40 Linien mit einer Genauigkeit von $\pm 0,002$ Å gemessen, indem Fe-Linien der α -Gruppe u. die Hg-Linie 5461 als Standard benutzt wurde. Das Zahlenmaterial ist im Original vollständig angegeben. (Astrophys. Journ. 57. 222—33. 1923. Ryerson, Lab.) Bz.

K. W. Meißner, *Über einige Gesetzmäßigkeiten im Bogenspektrum des Bleis*. Im ganzen sind etwa 90 Bogenlinien gemessen. Zwei Drittel der bekannten Pb-Linien fallen außerhalb des von KAYSER u. RUNGE gegebenen Schemas. Bei dem Vers., das Pb-Spektrum zu entwirren, wurden eine Reihe weiterer Zusammenhänge aufgedeckt, über die Vf. an Hand einer Tabelle berichtet. Am bemerkenswertesten sind 3 Gruppen, die sich zum Teil aus Linien der Tabelle, zum Teil aus außerhalb stehenden zusammensetzen. Zu einer Mittellinie mit der Wellenzahl ν gehören 2 Linien $\nu + \Delta\nu$ u. $\nu - \nu\Delta$. In einem Falle sind 2 Linien zur Mittellinie gelagert. Die gefundenen 9 Gruppen sind tabellar. zusammengestellt (vgl. GEHECKE, Ann. der Physik 65. 640; C. 1921. III. 1498). Vf. erörtert dann einige Erklärungsmöglichkeiten zur Entstehung der s. Gruppen mit Mittellinie. (Ann. der Physik [4] 71. 135—41. 1923. Zürich, Univ.) K. WOLF.

L. Janicki und E. Lau, *Über den Einfluß metallischer Oberflächen auf die Spektren von Hg, Cd, He und O*. (Vgl. Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss. Berlin 32. 453; C. 1923. III. 988; WOOD, Proc. Royal Soc. London, Serie A 102. 1; C. 1923. I. 635.) Führt man einen Tropfen Hg in ein 1 cm weites, mit H_2 von etwa 0,1 mm Drock gefülltes Entladungsrohr, so zeigt sich in seiner Nähe in der positiven Säule das Bandenspektrum des H mit großer Intensität, gleichzeitig erscheint jedoch neben dem Linienspektrum des Hg auch das Bandenspektrum desselben. Vf. studieren

diese Erscheinung näher, da der Zusammenhang zwischen dem fl. Hg u. dem Bandenspektrum bei früheren ähnlichen Beobachtungen nicht erkannt worden ist (vgl. GEHRCKE u. GLASSER, Ann. der Physik [4] 65. 605; C. 1921. III. 1496). Nach den Erfahrungen an H₂ schien es möglich, daß auch andere Metalle als Hg eine ähnliche Wrkg auf das Hg-Spektrum ausüben. Bei He zeigte sich kein Einfluß metall. Oberflächen auf das Spektrum. Die positive Säule zeigte dasselbe Linienspektrum, ganz gleich, ob sie sich im Innern eines innen versilberten Rohres oder eines unversilberten Rohres befand. Das O-Spektrum wird dagegen durch metall. Oberflächen beeinflußt. (Ann. der Physik [4] 71. 562—66. 1923. Berlin, Physik.-Techn. Reichsanstalt.)

K. WOLF.

E. Hulthén, *Über das Bandenspektrum des Kohlenoxyds*. Vf. benutzte die Aufnahmen des CO-Spektrums von HALLENBORG, um die Struktur der Banden aufzuklären. In 4 Tabellen werden die Wellenzahlen der 4 untersuchten Banden, aufs Vakuum reduziert, wiedergegeben, u. da sämtliche Linien der Banden sich in 3 Serien einordnen lassen, sind die Tabellen direkt nach diesen Serien geordnet. Die Intensität der Linien einer Serie paßt sich dem allgemeinen Intensitätsverlauf einer Bandenserie an: die Serien fangen mit einer schwachen Linie ($m = 2$) an, erreichen bald ihr Intensitätsmaximum u. klingen dann wieder langsam ab. Es gelten folgende Regeln: 1. Für sämtliche Banden gilt die Beziehung:

$$R(m) - Q(m) = Q(m + 1) - P(m + 1).$$

2. Diese Beziehung ist für die Banden λ 5610, 5198 u. 4835 identisch. Die vierte Bande zeigt diesbezüglich eine kleine, aber deutliche Abweichung. 3. Die obigen Differenzen sind mit m streng linear. Die ersten 2 Regeln sind von demselben Charakter derjenigen, denen die Banden der zweiten Gruppe des period. Systems, sowie auch das (C + H)-Spektrum bei λ 4300 gehorchen (vgl. Ztschr. f. Physik 11. 284; C. 1923. I. 1475). In Zusammenfassung ergibt sich, daß die Banden $\lambda\lambda$ 5610, 5198, 4835 u. 4393 des CO eine kongruente Struktur haben. Zwischen den Serien dieser Banden bestehen einfache lineare Beziehungen. Aus der Termdarstellung der Linienfrequenzen wird geschlossen, daß einerseits die Banden $\lambda\lambda$ 5610, 5198, 4835 demselben Anfangszustand, andererseits die Banden $\lambda\lambda$ 4835, 4394 demselben Endzustand der Moll. zuzuschreiben sind. Es wird wahrscheinlich gemacht, daß auch die roten Banden $\lambda\lambda$ 6622, 6079 zum System gehören. (Ann. der Physik [4] 71. 41—49. 1923. Lund.)

K. WOLF.

Otto Meißner, *Colorimetrische Untersuchungen*. IX. (VIII. vgl. Physikal. Ztschr. 22. 641; C. 1922. I. 1354). Vf. behandelt das Farbdreieck, Spiegelungen des Farbdreiecks, das wirkliche Farbdreieck, Farbe u. Gegenfarbe grau, das Farbdoppelkonoid, Reduktion der Kennzahlen. (Physikal. Ztschr. 24. 213—15. 1923. Potsdam)

K. WOLF.

J. R. Collins, *Der Einfluß gewisser gelöster Stoffe auf die infrarote Absorption des Wassers*. Vf. untersucht die infraroten Absorptionsspektren des W. u. wss. Lsgg. von 16 anorgan. Verbb. von 0,8 bis 2,3 μ . Zur Vermeidung von diffusum Licht werden 2 Glasspektrographen hintereinander geschaltet verwendet: der erste dient als monochromat. Lichtquelle für den zweiten. Die Messungen erfolgen stets an mit W. einerseits, mit der betr. Lsg. andererseits gefüllten Küvetten. Die für die Alkalihydroxyde, die Chloride von Al, Ca, Mg, Na u. Sr, die Nitrate von Ag, Al, Mg, NH₄ u. Zn sowie die Sulfate von Ag, Na u. Zn gemessenen Kurven zeigen eine Schwächung der Absorption in der Bande des W. bei 1,44 μ u. vermutlich auch bei 2 μ , während alle außer Al₂SO₄, ZnSO₄ u. den Hydroxyden die Absorption in den Banden 0,97 u. 1,2 μ verstärken. Dies ist unvereinbar mit der Solvattheorie, die den Effekt der B. von Hydraten zuschreibt; einige, nicht hydratbildende Verbb. schwächen nämlich ebenfalls die Absorption bei 1,44 μ . Die Absorption des W. wird unter Verwendung von Küvetten bekannter Dicke von 0,8

bis $2,3 \mu$ gemessen. Die λ maximaler Absorption liegen bei 0,97, 1,20, 1,44 u. $2,00 \mu$; die entsprechenden Koeffizienten sind 0,448, 1,220, 29,4 u. 103. Die Tatsache, daß im Absorptionsspektrum des Wasserdampfes die Banden bei 1,44 u. $2,0 \mu$ stärker, die 2 andern schwächer sind als im fl. W., spricht dafür, daß beide Bandenpaare je einer bestimmten Art von Wassermolekülen zuzuordnen sind u. dementsprechend auch der Einfluß gel. Stoffe auf das W. in einer Veränderung der relativen Anzahl dieser beiden Mol.-Arten zu suchen ist. (Physical Review [2] 20 486—98. 1922. CORNELL-Univ.)

FRANKENBURGER.

A. J. Dempster, *Die Dauer des Prozesses der Lichtemission in Wasserstoff*. Durch eine schmale Öffnung in der Kathode einer Entladungsröhre ließ Vf. H₂-Kanalstrahlen in einen weiten Raum, welcher unter tieferem Druck stand, eintreten. Die Art der Leuchterscheinung hinter dem Loch hing stark von den Entladungsbedingungen in der Röhre ab. Betrug der Druck im Entladungsraum 0,16—0,44 mm bei 2500—3000 Volt, so hörte das Leuchten in 1,4—5 cm hinter dem Loch auf. Betrug der Druck jedoch 0,072 mm bei 15000 Volt, so war ein starker, gleichmäßig leuchtender Strahl zu beobachten. Verss. des Vf., die Intensität dieses Strahlenbündels in Abhängigkeit vom Druck zu messen, u. gleichzeitige Beobachtungen des Dopplereffektes ergaben, daß das gleichmäßig leuchtende Strahlenbündel nicht von dem Restgas des Hochvakuums herrühren konnte, sondern daß es von einer langlebigen Teilchenart herührt, deren Lebensdauer mehr als $5 \cdot 10^{-7}$ Sek. beträgt. Vf. nimmt an, daß diese langlebigen Partikelchen neutrale H₂-Moleküle seien, durch deren Dissoziation das Leuchten verursacht wird, während die Teilchen von kurzer Lebensdauer neutrale H-Atome sind. Ein starkes elektr. Feld ist weder auf die langlebigen, noch auf die kurzlebigen Teilchen von Einfluß. Schließlich erörtert der Vf. die Beziehung der klass. Strahlungstheorie u. der Bohrschen Theorie zu diesen Ergebnissen. Beobachtungen von STARK in einem variablen elektr. Feld führen zu der Folgerung, daß die Zeitdauer eines elementaren Strahlungsvorganges kleiner als $3 \cdot 10^{-10}$ Sek. ist, was mit den experimentellen Resultaten des Vfs. übereinstimmt. (Astrophys. Journ. 57. 193—208. 1923. Chicago, Univ.)

BECKER.

G. Cario und J. Franck, *Über sensibilisierte Fluoreszenz von Gasen*. (Vgl. Ztschr. f. Physik 11. 161; C. 1923. I. 1114.) Vff. führen nach der früher beschriebenen Versuchsanordnung die Messungen an Gemischen von Hg u. Tl, bezw. Hg u. Cd-Dampf durch, indem sie diese mit der Hg-Linie 2536,7 bei etwa 800° bestrahlen. Dabei wurde durch Anbringung eines Elektromagneten u. durch gute Kühlung Sorge getragen, daß die Linie 2536,7 keine Selbstumkehr zeigte. Betrug der Dampfdruck des Tl bei dieser Zuordnung etwa 2 mm, so leuchtete das Beobachtungsgefäß bei der Bestrahlung intensiv grün auf, infolge der sensibilisierten Fluoreszenz der grünen Tl-Linie. Eine Selbstumkehr der 2536,7 Hg-Linie ließ diese sensibilisierte Fluoreszenz sofort verschwinden. Zur Deutung der Anregungsenergie der beobachteten Tl-Linien ist das Serienschema des Tl herangezogen. Es geht daraus hervor, daß zur Anregung einiger höherer Energieniveaus des Tl die Quantenenergie angeregter Hg-Atome mit therm. Energie zusammengewirkt haben muß. Für weitere Verss. wurde das Hg-Cd-Gemisch gewählt, weil bei Cd der dem Grundterm energetisch benachbarte Term so weit entfernt liegt, daß er bei einer Temp. von 800° noch nicht therm. erreicht werden kann. Trotzdem tritt, mit allerdings schwacher Intensität, das Cd-Triplett mit einer Anregungsgrenze von 6,3 Volt (gegenüber der Anregungsenergie von 4,9 Volt der 2536,7 Linie) auf. Weitere Verss. zeigten, daß dieses Triplett unterhalb 900° trotz gleicher DD. wie früher nicht mehr auftritt. An dieser Erscheinung, wie auch an der Resonanzfluoreszenz des Na sehen Vff. den Nachweis zu erbringen, daß bei der Übertragung von Quantenenergie von einem Atom auf das andere der Energieüberschuß als Translations-

energie auf die zusammenstoßenden Atome verteilt wird. (Ztschr. f. Physik 17. 202—12. 1923. Göttingen, Univ.)

BECKER.

Leland Jaynes Boardman, *Eine Untersuchung über die fluorescenzzerregende Wirkung der Einzelteile des ultravioletten Spektrums*. Vf. studiert die Lage der fluorescenzzerregenden Wellenlängengebiete im Ultraviolett mit Berücksichtigung der Beziehungen zwischen dem Absorptions- u. Fluorescenzspektrum. Ein kontinuierliches, mittels Quarzspektrographen dispergiertes Ultraviolettspektrum wird auf die glatt ausgebreiteten Substanzen geworfen u. die fluorescierenden Gebiete mittels okularer Beobachtung u. photograph. festgelegt. Vorvers. zeigen, daß an den untersuchten Körpern keines der (20) Oxyde u. (8) einfachen Chloride erregbar ist, einige (7) Stoffe, darunter Zn-Silicat, ZnSO₄ u. Cd₃(PO₄)₂, fluorescieren schwach, etliche gut (Anthracen, Eosin, Fluorescein, Phenolphthalein, Ca Wolframit u. Willemit), sehr stark die Uranylverb. Für letztere ist das Spektrum von 0,55 bis 0,35 μ nur wirksam, für die andern der ganze Bereich bis 0,2 μ außer für 4 Körper, für die der Bereich von 0,35 bis 0,325 μ unwirksam ist. Mittels Messung der Plattenschwärzungen mit einem empfindlichen lichtelektr. Photometer werden für 12 Uranylverb. die Erregungsbanden bestimmt; die 35 bis 105 Maxima umfassenden Messungen werden in Kurvenform gegeben. Vergleich mit den Absorptionsspektren zeigt, daß je einer Absorptions- eine Fluorescenzregungsbande entspricht, wozu auch die Absorptionsspektren der 12 Uranylverb. von 0,52 bis 0,32 μ bestimmt werden. Hierbei zeigt sich mehrfach ein „Umkehrungseffekt“, indem das auftretende Fluorescenzlicht die Absorption der am selben Punkt gelegenen Bande verdeckt. (Physical Review [2] 20. 552—72. 1922. CORNELL-UNIV.)

FRANKENBURGER.

Y. T. Yao, *Untersuchungen über den Niederspannungslichtbogen im Quecksilberdampf und seine Beziehung zur Fluorescenz*. Vf. verwendet eine Röhre mit Wolframglühkathode u. in naher Entfernung davon eine Hg-Fläche als Anode. Bei dieser Anordnung zündet ein Lichtbogen bei 4,4 Volt u. brennt bis zu Spannungen von 1,8 Volt weiter bei Drucken von 2—5 mm, wenn die Kathode genügend hohe Temp. hat (2100—3500°). In Übereinstimmung mit der Theorie von COMPTON (Philos. Magazine [6] 40. 553; C. 1921. III. 10) deutet der Vf. diese Erscheinung durch unelast. Stöße von 4,9 Volt Elektronenenergie (Anregungsspannung) u. 5,5 Volt (Ionisierungsspannung) unter Berücksichtigung der Austrittsgeschwindigkeit der Elektronen aus der Glühkathode. Wurde eine andere Versuchsanordnung mit einer Ni-Anode verwendet u. die Entfernung von der Hg-Oberfläche auf 7—180 cm vergrößert, so daß kein frischer Hg-Dampf vorhanden war, so waren 6,7 Volt Elektronenergie zum Zünden des Bogens notwendig. Dieses verschiedene Verh. von frisch verdampften u. älteren Hg-Atomen führt Vf. darauf zurück, daß frisch dest. Hg-Atome für die Fluorescenzlinie 2536 (4,9 Volt) in Betracht kommen, während den älteren Hg-Atomen die 1849 Linie (6,7 Volt) entspricht. (Physical Review [2] 21. 1—21. 1923. Princeton [N.-J.]

BECKER.

J. O. Perrine, *Eine spektrographische Untersuchung der durch Röntgenstrahlen hervorgerufenen Ultravioletfluorescenz*. (Vgl. Physical Review [2] 19. 1533; C. 1920. I. 223.) Das von verschiedenen Körpern unter dem Einfluß einer Röntgenbestrahlung (Coolidgeöhre, Abstand: Antikathode — bestrahlter Körper = etwa 12 cm, 2 Milliampère Stromdurchgang, 50 KV Spannung, Schlitz = 0,15 mm breit, Expositionszeit bis 15 Stdn.) emittierte Fluorescenzlicht wird mittels eines Fuess-Einprismen-Quarzspektrographen spektral zerlegt u. photographiert. Von über 100 untersuchten Substanzen zeigen 14 Doppelsalze des U, 23 Oxyde u. 50 andere Verb. sowie Anthracen, Chrysoidin, Eosin u. Fluorescein trotz ihrer teilweise kräftigen Fluorescenz im Sichtbaren keine im Ultraviolett, hingegen weisen die Chloride von Cd, Cs, Li, K, Na u. Rb sowie KBr, KJ, BaSO₄, RaSO₄ u. CaWO₄ Ultravioletfluorescenz auf. NaCl gibt eine helle Bande mit Maximum bei 2470 Å, CsCl eine

Bande, die sich mit 3 Maximis von 5720—2340 Å. erstreckt. Verschiedene Willemschirme, einige Verstärkungsschirme u. ein Fluoroskopschirm zeigen Ultraviolettfluorescenz. Bei aufeinanderfolgenden Aufnahmen sinkt die Intensität der Fluorescenz. Alle, im Ultraviolett fluoreszierenden Salze außer BaSO_4 u. RaSO_4 emittieren auch Banden im Sichtbaren, ebenso ZnO , CdJ_2 , Cu_2J_2 u. HgCl sowie die Uranyl-salze. — Unter dem Einfluß der Röntgenstrahlung wird RbCl dunkelblau, NaCl rötlichgelb, KCl u. LiCl rosa u. CaCl blau. Die ursprüngliche weiße Farbe regeneriert sich nicht im Dunkeln, dagegen im Sonnenlicht. Möglicherweise liegt der Verfärbung Red. zum Metall u. Einschluß des entstehenden Chlors zugrunde. Die Schwärzungskurven der Spektrogramme ermittelt Vf. mit Hilfe eines näher beschriebenen lichtelektr. Photometers. (Physical Review [2] 22. 48—57. 1923. CORNELL-Univ.)

FRANKENBURGER.

Maurice Curie, *Einwirkung der roten und ultraroten Strahlung auf photolumineszierende Substanzen*. Es wurde die Auslöschung der Luminescenz bei gleichzeitiger Einw. von erregenden u. hemmenden Strahlen untersucht. Die fluoreszierende Platte wurde mit einer Quarzquecksilberlampe (unter Verwendung eines Nickeloxydglasfilters) gleichmäßig belichtet u. auf einem Punkt das durch eisen- u. manganoxydhaltigen Glasschirm durchgeleitete Licht einer Bogenlampe konzentriert. Der Punkt erschien dunkel, als die Platte mit ZnS oder Erdalkaliensulfiden bedeckt wurde. Das grün fluoreszierende ZnS wurde durch Befuchtung des ZnS mit verd. CuSO_4 -Lsg. u. Trocknen hergestellt, das violett fluoreszierende CaS auf trockenem Wege durch Zusatz von Bi u. Na_2CO_3 . Keinen Einfluß übt das rote Licht aus auf U-Salze, $\text{BaP}(\text{CN})_6$, Äsculin, Rhodamine, Fluorescein, ZnO u. verschiedene Mineralien. Die Empfindlichkeit den längeren Wellen gegenüber scheint also mit dem S- (bezw. Se)-Atom verbunden zu sein (vgl. IVES u. LUKIESH, Astrophysical Journal 34. 173. [1911]). Nach diesen Forschern ist die Ursache der Ausnahmestellung von S in den Resonanzbewegungen der S-Atome zu suchen. Die Ausmessung der Intensität der von ZnS - bzw. S-Krytallen reflektierten Röntgenstrahlung einmal im Dunkeln, einmal bei roter u. ultraroter Bestrahlung, ergab keine Differenz, was mit der obigen Annahme unvereinbar ist. Vf. stellt eine neue Hypothese auf, wonach die langwellige Strahlung die S-Atome ionisiert, wobei das befreite Elektron die Stellung des durch kurzwelliges Licht ausgeschleuderten Elektrons des phosphorogenen Metalls einnimmt; da dieses letzte Elektron jetzt nicht zurückkehren kann, so bleibt auch seine Lichterzeugung aus. Diese Vorstellung fordert eine erhöhte Leitfähigkeit der S-haltigen Körper bei roter Belichtung. Sie wurde an S u. ZnS festgestellt; die größte Wrkg. hat aber (bei S) gelbes Licht. — ZnS fluoresciert bei Temp. der fl. Luft, phosphoresciert aber nicht; die Phosphorescenz erscheint bei Erwärmung. Ist nun das abgekühlte ZnS mit ultravioletter Strahlung u. darauf (teilweise) mit ultraroter belichtet, so erscheinen bei nachträglicher Erwärmung die ultrarot bestrahlten Stellen dunkel. Das violett lumineszierende ZnS (durch Glühen bei 1300° — 1700° des „grünen“ ZnS erhalten) phosphoresciert bei allmählicher Erwärmung (nach der Erregung in fl. Luft) zuerst violett, dann grün; eine ultrarote Bestrahlung in fl. Luft hebt bloß die violette Luminescenz auf. (Journ. de Chim. physique 20 292—307. 1923.)

BIKERMAN.

A. Jaubert de Beaujeu, *Untersuchungen über die durch Röntgenstrahlen erzeugte Luminescenz*. Graph. Darst. der Röntgenluminescenzspektren von festen Lsgg. des *Er*, *Sa*, *Di*, *Pd*, von *La*- u. *Uranyl*salzen; sie sind mit den kathod. Luminescenzspektren nicht ident. Auch die Luminescenzspektren von 1-2-4-5-Tetrachlorbenzol, Hexachlorbenzol, Hexabrombenzol, Benzoesäure, Bi-Benzooat, Li-Benzooat, Diphenyl, Tetramethyldiphenyl, s. Triphenylbenzol, Diphenylmethan, Triphenylmethan, Dimethyldibenzyl, Stilben, Dibenzyl, Benzophenon, Fluoren, Anthracen, Dibromanthracen, Reten, Phenanthren, Chrysen, Naphthalin, Acenaphthen u. Xanton wurden aufgenommen

u. tabellar. angegeben. Zahlreiche untersuchte Körper fluorescieren nicht; sie müssen im Original nachgesehen werden. (Journ. de Physique et le Radium 4. 257—67. 1923.)

BIKERMANN.

Antonio Carrelli und Peter Pringsheim, *Über die Photoluminescenz von Farbstoffen in zähen Lösungsmitteln.* (Vgl. Ztschr. f. Physik 17. 287; C. 1923. III. 1252.) Die vom polarisierten Licht hervorgerufene polarisierte Luminescenz kommt wahrscheinlich dadurch zustande, daß bloß günstig orientierte Moll. das einfallende Licht absorbieren [u. folglich fluorescieren; wird ihre Orientierung im Augenblicke der Luminescenz noch nicht zerstört, so wird auch das emittierte Licht teilweise polarisiert sein. Der Vorgang soll durch erhöhte Zähigkeit des Mediums begünstigt werden. In der Tat sind die Fluoreszenz u. die Phosphoreszenz von in Gelatine gel. *Uranin*, *Methylviolett*, *Malachitgrün* u. *Safranin* in gleichem Maße polarisiert. Legg. in Eiweiß fluorescieren, die im erstarrten Eiweiß auch phosphorescieren; in beiden Fällen ist das Licht stark polarisiert. Die in einer Lsg. von *Kolloidium* in A. oder Ä. gel. Farbstoffe weisen eine nur äußerst schwach polarisierte Fluorescenz auf, was durch die Grobzigigkeit der Kolloidiumulsionen erklärt werden dürfte, indem offenbar wesentlich A. oder Ä. als Lösungsm. für den Farbstoff dient. Die Legg. im erstarrten Kolloidium zeigen eine starke Polarisation des Fluoreszenzlichtes. *Fluorescein* in A. emittiert ein deutlich polarisiertes Licht, sobald der A. zähflüssig zu werden beginnt, bei -185° beträgt der Polarisationsgrad ca. 20%. *Eosin* u. *Uranin* zeigen, in Natronwasserglas gel., eine zu 20% polarisierte Fluorescenz; an der Luminescenz von Uran- u. Didymglas (ZEISS) wurde dagegen keine Polarisation beobachtet, was mit der Kompliziertheit der Luminescenzspektren dieser Gläser zusammenhängt. Auch das Lumineszenzlicht von Eosinlegg. in Phthalsäure u. von Uranin in Benzoesäure ist stets unpolarisiert. (Ztschr. f. Physik 18. 317—24. 1923. Berlin, Univ.)

BIKERMANN.

A. A. Grünberg, *Zur Frage der Chemoluminescenz. I.* 1 ccm *Pyrogallol*-Lsg. + 1 ccm neutralisierte H_2O_2 -Lsg. + 2 ccm Katalysatorlsg. wurden im Dunkeln gemischt u. der etwaige Lichteffekt beobachtet. Durch Red. der Chloride gewonnene Ag- u. Au-Sole sind unwirksam, $K_4Fe(CN)_6$ bewirkt eine Luminescenz nur nach vorhergehender Insolation, $KMnO_4$ dagegen ist immer wirksam. Zwecks genauere Messung ersetzte Vf. die unmittelbare Beobachtung durch Photographieren u. Unters. der Schwärzung der Platte mittels eines Densitometers von MARTENS-MAXIMOWITSCH. Die lichtzerzeugende Rk. ging in einem Becherglas vor sich, welches auf einer empfindlichen Platte aufgestellt wurde. Als „Katalysator“ diente $KMnO_4$. Seine optimale Konz.: 0,005 mol. (bei 0,01 mol. Konz. von Pyrogallol u. 3% Lsg. H_2O_2). Die optimale Konz. des Pyrogallols: 0,01 mol.; die des H_2O_2 : 6% (nicht so stark ausgeprägt). Dem größten Lichteffekt scheint die geringste Wärmetönung zu entsprechen; bei konzentrierteren als den optimalen Legg. beginnt eine Niederschlagsbildung. Schwach alkal. Rk. (0,0046% KOH im Gemisch) begünstigt die Luminescenz, schwach saure (0,008% H_2SO_4) behindert dieselbe. Ein Vergleich mit der durch eine bekannte Lichtquelle hervorgerufenen Schwärzung zeigt, daß 2 ccm 0,01 mol. Pyrogallol + 2 ccm 2,65% H_2O_2 + 4 ccm 0,005 mol. $KMnO_4$ „photograph. gleich“ 0,2 Sekundemeterkerze (Hefner-Alteneck) ist. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 52. 151—85. 1920. Petrograd. Medizin. Inst.)

BIKERMANN.

E. Podszus, *Zur Strahlung des Auerstrumpfes.* Sie stellt keine eigentliche Lumineszenzerscheinung dar, weil auch in den günstigsten Spektalbezirken die Intensität der Strahlung unter der eines schwarzen Körpers gleicher Temp. bleibt. Ist ein Thoroxyd-Ceroxyd-Gemisch durch elektr. Strom geglüht, indem man ein *Thoroxyd-Ceroxyd*-Röhrchen auf eine W-Spirale aufsetzt, so strahlt es nur doppelt so ökonomisch, als ThO_2 bei gleicher wahrer Temp. Es ist also die Ursache der ungewöhnlichen Wrkg. eines Ceroxydzusatzes im Auerstrumpfe in den Bedingungen für

die Beheizung in der Gasflamme zu suchen. Feate in erhitzter Gasmasse befindlichen Teilchen nehmen um so höhere Temp. an, je kleiner sie sind u. je geringer ihre spezif. Emissionsfähigkeit ist; das von ihnen emittierte Licht ist um so stärker, je zahlreicher die Teilchen sind u. je besser sie ausstrahlen; eine beträchtliche Lichtemission würde aber die Temp. der Flamme erniedrigen, so daß einer bestimmten Zahl u. Verteilung der Teilchen ein Strahlungsmaximum entspricht. Das feste ThO_2 -Gerüst vergütet den strahlenden Ceroydteilchen durch seine größere Wärmeleitung die abgegebene Wärme. (Ztschr. f. Physik 18. 212—16. 1923. Berlin-Friedrichsbagen.)

BIKERMAN.

B. Gudden und R. Pohl, Das Quantenäquivalent bei der lichtelektrischen Leitung. (Vgl. Ztschr. f. Physik 16. 170; C. 1923. III. 979.) Vff. bringen in dieser Arbeit Zahlenmaterial zum Quantenäquivalentgesetz bei der lichtelektr. Leitung bei, nachdem sich gezeigt hatte, daß für die lichtelektr. Leitung in einem bestimmten Frequenzbereich das Äquivalentgesetz wirklich erfüllt ist. Dabei erwies es sich als notwendig, für möglichst reine u. einheitliche Krystalle die Sättigungswerte des lichtelektr. Primärstroms, bezogen auf die gleiche absorbierte Lichtenergie, in Abhängigkeit von der Lichtfrequenz zu untersuchen. Dabei mußten jedoch die Messungen im Gebiet schwacher opt. Absorption ausgeführt werden, da im Gebiet starker opt. Absorption die Methoden der lichtelektr. Leitung versagen. Es wurde 1. für eine beliebige Spannung die spektrale Verteilung des Primärstroms für die gleiche auffallende Lichtintensität ermittelt, 2. für eine günstig gelegene Wellenlänge die pro cal. auffallende Lichtenergie im gesätt. Primärstrom bewegte Elektrizitätsmenge in Coulomb ermittelt u. 3. die spektrale Verteilung der Lichtabsorption gemessen. Diesen Verss. lagen folgende Voraussetzungen zugrunde: 1. Die Sättigungskurve des Primärstroms ist von der Lichtfrequenz unabhängig, man erhält für jede Spannung die gleiche spektrale Verteilung; 2. Der Primärstrom ist für jede Spannung, nicht nur für die Sättigung, der Lichtintensität proportional. Es ist daher zulässig, bei jeder Lichtintensität u. Spannung das Verhältnis Coulomb/Cal für verschiedene Lichtfrequenzen zu bilden. Gemessen wurde die lineare Frequenzabhängigkeit der Elektronenausbeute beim *Diamant* von 225 bis 450 $\text{m}\mu$, bei *Zinkblende* von 405—489 $\text{m}\mu$. Das umfangreiche experimentelle Zahlenmaterial ist der Arbeit in Kurven u. Tabellenform beigegeben, u. es muß deswegen auf das Original verwiesen werden. Aus den Messungen wurde die Plancksche Konstante h übereinstimmend zu $7,10^{-27}$ erg. sec. berechnet. (Ztschr. f. Physik 17. 331—46. 1923. Göttingen, Univ.)

BECKER.

B. Aulenkamp, Über den normalen Kathodenfall und die lichtelektrische Empfindlichkeit einiger Metallsulfide und Metalloxyde. Zur Prüfung der Hypothese von G. C. SCHMIDT, daß das Licht des Glimmlichtes u. der positiven Säule den normalen Kathodenfall herabsetzen muß, da es aus der Kathode lichtelektr. Elektronen lösen kann, wurden die Lichtempfindlichkeit u. der Kathodenfall einiger Verbb. festgestellt. Zur Untersuchung gelangten Ag_2S , PbS , CoS , CuS , SnS , Bi_2S_3 , FeS , CuO , CdO u. PbO_2 , die bis auf FeS auf nassem Wege gewonnen wurden. Im allgemeinen wächst der normale Kathodenfall, wenn die lichtelektr. Empfindlichkeit abnimmt. Die CuS -Kathode zerstäubte stark, wobei auch die Leuchterscheinungen sich änderten. (Ztschr. f. Physik 18. 70—74. 1923. Münster i. W., Univ.)

BIKERMAN.

Werner Heintze, Über lichtelektrische Leitfähigkeit von Cerussit und Senarmontit. *Cerussit* u. *Senarmontit* zeigen die lichtelektr. Leitfähigkeit, die nach ihren hohen Brechungsindices (*Cerussit* $n_D = 2,0763$ für $\lambda = 589 \text{ m}\mu$; *Senarmontit* $n_{\text{well}} \sim 2,36$) vorauszusagen war. (Vgl. GUDDEN u. POHL, Physikal. Ztschr. 22. 529; C. 1922. I. 525). Das Bild der spektralen Verteilung der lichtelektr. Leit-

fähigkeit ist im Bereich von 600—200 m μ aufgenommen worden. Das Maximum liegt für Cerussit bei $\lambda \sim 280$ m μ , für Senarmontit bei $\lambda \sim 313$ m μ . (Vgl. GUDDEN u. POHL, Ztschr. f. Physik 6. 248; C. 1922. III. 1112). Bei Senarmontit ließ sich das grundsätzlich wichtige Resultat feststellen, daß der Abfall der lichtelektr. Leitfähigkeit im Gebiete kurzer Wellen bereits bei solchen Wellen einsetzt, die noch durch die ganze Krystalldicke hindurchgehen. (Vgl. GUDDEN u. POHL, Ztschr. f. Physik 2. 361; C. 1921. I. 986.) Die auf absorbierte Lichtenergie bezogene lichtelektr. Leitfähigkeiten bleiben erheblich hinter dem Quantenäquivalent zurück. (Ztschr. f. Physik 15. 339—49. 1923. Göttingen, Univ.) K. WOLF.

P. Gudden und R. Pohl, *Zur lichtelektrischen Leitfähigkeit des Zinnobers*. Die zwischen den Verss. von GUDDEN u. POHL (Ztschr. f. Physik 2. 361; C. 1921. I. 986 u. Physikal. Ztschr. 23. 417; C. 1923. III. 1059) u. von ROSE (Ztschr. f. Physik 3. 174) bestehenden Unstimmigkeiten werden durch die Unterscheidung des primären u. des sekundären lichtelektr. Stromes aufgehoben. Der Primärstrom wächst mit der opt. Absorption, sobald aber die Absorptionskonstante die Größenordnung 1 mm⁻¹ überschreitet, fällt er zu unmeßbaren Werten herab. Der Sekundärstrom steigt mit der angelegten Spannung u. mit der räumlichen D. des absorbierten Lichtes. Bei 100 Volt Spannung tritt der fast reine Primäreffekt auf, bei 200 Volt bewirkt der sich überlagernde Sekundärstrom ein zweites Maximum, welches bei 700 Volt das primäre Maximum weit überragt. — Das an Pulver beobachtete „Heraustreten selektiver Maxima“ in hohen elektr. Feldern erklärt sich dadurch, daß Grenzflächen den Primärstrom herabsetzen, so daß für den Gesamtstrom der sekundäre maßgebend ist. Bei Pulvern wird auch die kurzweilige Grenze des lichtelektr. Effektes zu kürzeren Wellen hin verschoben. Ist die Abhängigkeit der Primärstromausbeute von der auffallenden Lichtenergie bekannt, so kann man mit Hilfe des Quantenäquivalentgesetzes die Absorptionskonstanten von HgS berechnen. Die so gefundenen Konstanten sind mit den opt. gemessenen vereinbar. (Ztschr. f. Physik 18. 199—206. 1923. Göttingen, Univ.) BIKERMAN.

A₂ Elektrochemie. Thermochemie.

L. Gay, *Anwendung des Begriffes der Ausdehnungsspannung auf Erforschung der elektrischen Kontaktpotentiale*. Mit Hilfe eines neuen Begriffes des „Hilfsions“ (Ion-auxiliaire), d. i. eines Ions von unendlich großer Wertigkeit, welches die elektr. Ladungen gewöhnlicher Ionen zu neutralisieren vermag, ohne sich osmot. zu befähigen, u. auf Grund seiner Diffusionsformel (vgl. Journ. de Chim. physique 18. 103; C. 1920. III. 610) begründet Vf. strenger die Theorie der galvan. Kette. Ist eine solche Kette aus den durch nur für ein Ion durchlässigen Membranen getrennten fl. Phasen zusammengestellt, so ist die Potentialdifferenz zwischen 2 beliebigen Phasen von den zwischengeschalteten Phasen unabhängig; das für metall. Leiter gültige Voltasche Gesetz ist ein Sonderfall dieser allgemeinen Regel. Zum Schluß werden die Anwendungen des Massenwirkungsgesetzes u. der Notion des Selbstproduktes der Ausdehnungstension (vgl. Journ. de Chim. physique 14. 291; C. 1916. II. 975) auf Elektrolytsgg. diskutiert. (Journ. de Chim. physique 20. 263—91. 1923. Montpellier.) BIKERMAN.

Jaroslav Heyrovský, *Die Bedeutung des Elektrodenpotentials*. (Vgl. Chem News 125. 198; C. 1923. I. 21). Vf. zeigt, daß der Vorgang, durch den eine in eine wss. Lsg. eintauchende Metallelektrode aufgeladen wird, gemäß $\text{Me} + \text{OH}' \rightarrow \text{MeOH} + \text{O}$ erfolgt. Im Anschluß an den von FRANK u. HERTZ (Physikal. Ztschr. 20. 132; C. 1919. III. 145) entwickelten Begriff der Elektronenaffinität, der die Energie, mit der die Valenzelektronen durch die Atome gebunden werden, in Ionisierungsarbeit ausdrückt, entwickelt Vf. auf Grund thermodynam. Überlegungen eine allgemeine Formel, welche alle Faktoren, die das Potential zwischen der wss. Lsg.

u. der Metallelektrode beeinflussen, enthält u. das elektrolyt. Potential (E. P.) durch das Ionisationspotential u. die Basizität ausdrückt. Vf. diskutiert den Einfluß des Äquivalentgewichts eines Metalls auf die Basizität seines Oxydes u. gelangt zum Ergebnis, daß das Hydroxyd eines Metalls um so basischer ist, je negativer das E. P. des Metalles u. je schwerer sein Äquivalentgewicht ist. Von obigen Gesichtspunkten werden folgende Elektrodenvorgänge erklärt: Galvan. Elemente, Konzentrationszellen, elektrolyt. Abscheidung, Überspannung u. das H_2 -Potential. (Proc. Royal Soc. London 102. Serie A. 628—40. 1923.) K. WOLF.

Farrington Daniels, Paul Keene und P. D. V. Manning, *Wärmeverluste und chemische Wirkung bei Hochspannungs-Hochfrequenzentladungen in Luft*. Bei stillen Entladungen mit 100000 Volt u. 200000 Perioden werden 45—50% der Energie des Primärstroms zur Erwärmung des Reaktionsraumes verbraucht, 1—2% werden in chem. Energie verwandelt. Das Verhältnis $O_3 : HNO_3$ schwankt zwischen 16 u. 2,4 je nach der Form der Entladung. Der chem. Nutzeffekt der stillen Entladungen ist also von derselben Größenordnung wie der des Lichtbogens. (Trans. Amer. Electr. Soc. 44. 141—51. 1923. Sep. Madison [Wisc.], Univ.) HERTER.

Stab des Versuchslaboratoriums der General Electric Company, *Das Verschwinden von Gas bei elektrischen Entladungen*. In Wolframglühkathodenröhren wird das Vakuum höher, wenn Strom durch die Röhre fließt, besonders bei Ggw. von etwas P. Denselben Einfluß haben As, S u. J, u. in schwächerem Maß Salze, wie Alkalichloride u. Fluoride, Na-Silicat, SiO_2 , u. Glaspulver, wenn die Röhre bis zur Verdampfung dieser Substanzen erhitzt wird. Während bei CO gefüllten Röhren das Verschwinden von Gas auf einem chem. Vorgang beruht, gemäß der Gleichung $2CO \rightarrow CO_2 + C$, liegt hier ein mechan. Prozeß vor. P schlägt sich als dünnes Häutchen an den Wänden nieder u. adsorbiert seinerseits Gase, die sich daneben in der Röhre befinden, wie N_2 oder H_2 , vielleicht indem er selbst durch die Entladungen aufgeladen wird u. die ungleichnamigen Gasionen elektrostat. anzieht. Bei P ist der Grad des Härterwerdens der Röhre proportional dem Quadrat, bei Salzen direkt proportional der Ionisation. Vielleicht ist die Erklärung dafür in der Tatsache zu suchen, daß P durch die Strahlung teilweise wieder verdampft wird u. sich erneut niederschlägt, während die Salze, einmal niedergeschlagen, fest an der Wand haften. (Trans. Amer. Electr. Soc. 44. 183—94. 1923. Sep.) HERTER.

P. O. Pedersen, *Über den elektrischen Funken*. I. Teil. *Funkenverzögerung*. Vf. zeigt, daß bis zur Entstehung eines Funkens auch unter den günstigsten Umständen u. selbst wenn die wirksame Spannung das Funkenpotential weit übersteigt, eine meßbare Zeit vergeht, die in jedem einzelnen Falle einen ganz bestimmten, von Spannung, Funkenlänge u. Luftdruck abhängigen Minimalwert hat, die minimale Verzögerung τ_{\min} . Der Wert von τ_{\min} ist dagegen innerhalb sehr weiter Grenzen unabhängig von dem Ionisationszustand der Luft. Es zeigt sich ferner, daß die Oberflächenbeschaffenheit einen hervorragenden u. sehr eigentümlichen Einfluß auf die Zeit u. Art der Funkenbildung ausübt. Die Minimalverzögerung ist innerhalb der Grenzen der vorläufigen Versuchsgenauigkeit auch dieselbe für Kathoden aus Pb, Sn, Al, Zn, Cu, Messing, Eisen, Ag, Au, Pt, Ni, Mo, W. Es scheint daraus hervorzugehen, daß die Minimalverzögerung innerhalb weiter Grenzen unabhängig von der Art des Kathodenmetalls ist. Vf. versteht unter einer „reinen“ Elektrode eine sorgfältig mit vollkommen reinem Karborundumpapier geputzte Elektrode. Die mitgeteilten Verss. über Funkenverzögerung bei unreinen Elektroden beziehen sich auf 1. Verunreinigung der Elektroden mit einer Mischung von Bsn. u. Öl. Es zeigte sich, daß selbst eine äußerst geringe Öl- oder Fettschicht auf der Anode verzögernd wirkt, falls die Kathode vorher gefettet ist. 2. Benetzung der Elektroden mit einer Mischung von A. u. Öl. Reiner A. gab keine Extraverzögerung, weder auf der Kathode noch auf der Anode. — Die Form der Kathode hat nur

wenig Einfluß auf die Größe der Verzögerung. (Ann. der Physik [4] 71. 317—76. 1923. Kopenhagen, Hochschule.) K. WOLF.

P. Walden und Herm. Ullrich, *Leitfähigkeitsmessungen an verdünnten wässrigen Salzlösungen bei 0°, 18° und 100°*. Die von Vf. an KCl , KNO_3 , $KClO_4$, $NaCl$, $CsNO_3$, $LiClO_4$, Li -Pikrat, K -Pikrat, Tetraäthylammonumpikrat, $KClO_3$, $KBrO_3$, KJO_3 u. $NaNO_3$, in verd. Lsgg. verschiedener Konz., bei 0°, 18° u. 100° angestellten Leitfähigkeitsmessungen (vgl. Tabelle im Original), ergaben die volle Gültigkeit der Hertzschens (Ann. der Physik [4] 37. 1; C. 1912. I. 630) Theorie (auch die Forderung hinsichtlich der Atomkonstanten erwies sich als annähernd erfüllt); dieselbe wird zur Ermittlung der Grenzleitfähigkeit herangezogen. Die bei den wl. Salzen KPi , Tetraäthylammonumpikrat, $KClO_4$ auftretenden gesetzmäßigen Abweichungen — sinkende Leitfähigkeit — von der Hertzkurve versuchen Vf. durch beim Annähern an die Löslichkeitsgrenze sich bildende Kristallkeime oder Komplexionen zu erklären. Das Stokesche Gesetz wird von Li -Pikrat u. Tetraäthylammonumpikrat ausreichend genau befolgt, wodurch es Vf. ermöglicht wird, die Ionenbeweglichkeiten auch bei 100° zu ermitteln. Beim ClO_4^- -Ion wird für die Beweglichkeit bei 18° 58,4 gefunden, also niedriger als ältere Messungen vermuten lassen. Apparatur u. Meßverf. werden ausführlich beschrieben. (Ztschr. f. physik. Ch. 106. 49—92. 1923. Rostock, Univ.) ULMANN.

James W. Broxon, *Elektrizitätsübergang über sehr kleine Luftstrecken*. Zur exakten Messung des zwischen 2 metall. Leitern bei weitgehender gegenseitiger Näherung vorhandenen Luftspaltes gibt Vf. ihnen die Gestalt opt. Linsen, die mit kathod. zerstäubtem Gold, die eine nur bis zur Halbdurchsichtigkeit, die andere stärker, überzogen sind. Mittels der im Licht einer bestimmten λ auftretenden Interferenzringe ist der Abstand zwischen beiden Metalloberflächen meßbar. Die Bestat. legen den Minimalabstand fest, bei dem noch keine Leitung auftritt, sowie den Maximalabstand, bei dem sie noch besteht; einige Male wird der Widerstand des Luftspaltes während des Stromdurchgangs bestimmt, wobei das Ohmsche Gesetz sich als gültig erweist. Die Leitfähigkeit bleibt durch die Strahlung von 3 mg Ra unbeeinflusst. Die Verss. lassen vermuten, daß die Leitung durch feine Vorsprünge der Metallflächen oder Staubteilchen vermittelt wird. Selbst bei Erhöhung der Feldstärke auf 640 000 Volt/cm tritt keine spontane Entladung auf, vielleicht weil das dazu nötige Potential noch nicht erreicht ist. — Angesichts dieser Ergebnisse scheint das Vorhandensein einer Elektronensphäre an metall. Oberflächen als zweifelhaft; jedenfalls beträgt ihre räumliche Tiefe über der molekularen Oberfläche von Goldelektroden nicht mehr als etwa $0,14 \mu$. (Physical Review [2] 20. 476—85. 1922. Minnesota, Univ.) FRANKENBURGER.

Karl Horowitz, *Der Ionenaustausch am Dielektricum*. I. *Die Elektrodenfunktion der Gläser*. Vf. will die Vorgänge an der Oberfläche verschiedener Dielektrica in wss. Lsgg. untersuchen u. zwar zunächst mittels der elektr. Phasengrenzkräfte. Er berichtet im besonderen über die EKK., die an der Grenze Glas-wss. Lsg. auftreten. Dabei nennt Vf. die Eigenschaft eines Dielektriums, bei Änderung der Ionenkonz. der Lsg. eine Änderung der EK. zu zeigen, wie die betreffende metall. Elektrode, kurz eine Elektrodenfunktion des Dielektriums. Zur Durchführung der Verss. wurden 5 Glassorten (Glaswerk SCHOTT, Jena) mit bekannter Zus. benutzt, u. zwar schwer angreifbare, alkalireiche Gläser, außerdem Gläser mit Schwermetallen, darunter auch ein Bleiglas. Die für die Messung der Phasengrenzkraft benutzte Versuchsanordnung war eine ähnliche wie die von HABER u. KLEMENSIEWICZ (Ztschr. f. physik. Ch. 67. 385. [1909]). Die Messung der Säure-Alkalikette wurde an Thüringer Glas, Bleiglas 0-103, Glas 397^{III}, Glas 1447, Geräteglas 16^{III}, Thermometerglas 59^{III} ausgeführt u. deren Gang graph. dargestellt. Abschließend wurden die Säurekonz.-Kette, Säure-Ammoniak-Kette, Laugekonz.-Kette

untersucht. Die volle Aufklärung brachten erst die Verss., welche zeigten, daß tatsächlich die Ionen des Glases selbst elektromotor. wirksam sind. (Vgl. NERNST, Ztschr. f. Physik. Ch. 9. 137. [1892] u. HABER, Ann. der Physik [4] 26. 921 [1908]). Auf die Diskussion u. Deutung der Verss. muß auf das Original verwiesen werden. In Zusammenfassung ergibt sich, daß durch Messung der Pbasengrenzkraft an schwer angreifbaren Gläsern in wss. Lsgg. gezeigt wird, daß diese Gläser sich wie feste Elektrolyte verhalten. So verhalten sich die Gläser 59^{III} u. 397^{III} in einer Na-haltigen Lsg. wie reversible Na-Elektroden, die Gläser 16^{III} u. 1447 analog wie reversible Zn-Elektroden. Je nach der Angreifbarkeit des Glases u. der Verteilung der Ionen im Schmelzflusse ist die Ausbildung einer oder auch mehrerer Elektrodenfunktionen möglich, z. B. Ausbildung der Na- u. K-Elektrodenfunktionen bei 397^{III}. (Vgl. FREUNDLICH u. RONA, Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss. Berlin 1920. 397; C. 1920. III. 26.) Die Aufnahme von H- u. Metallionen am Glase wird als eine Austauschadsorption gedeutet. Wenn die adsorbierten Ionen in einem solchen Maße aufgenommen werden, daß sie selbst potentialbestimmend wirken, so bildet sich eine Mischelektrode aus, deren Lösungsdruck variabel ist. (Vgl. TAMMANN, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 107. 1; C. 1919. III. 453.) Diese Auffassung erklärt das Verh. von schwer angreifbaren Gläsern in Lsgg. wechselnder [H], vor allem die Abweichungen vom bilogarithm. Gang in der Säurealkaliette u. das den bisherigen Verss. widersprechende Positiverwerden des Glases in Lauge. Schließlich wird auf den Zusammenhang zwischen Ausbildung der H-Elektrodenfunktion u. Angreifbarkeit des Glases hingewiesen. (Ztschr. f. Physik 15. 369—98. 1923. Wien, Univ.)

K. WOLF.

L. Grebe, *Über die elektrische Leitfähigkeit fester Dielektrica bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen*. Schwefel zeigt bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen eine starke Zunahme der elektr. Leitfähigkeit, welche bei etwa 50000 Volt u. 8 Milliampère Belastung der Röntgenröhre in der Größenordnung von $1.2 \cdot 10^{-15}$ Ohm⁻¹ cm⁻¹ (also etwa 100mal so groß als die Dunkelleitfähigkeit) liegt. Innerhalb des untersuchten Spannungsbereichs (50—90000 Volt) ist die auftretende Stromstärke der Spannung proportional. Desgleichen wächst die lichtelekt. Leitfähigkeit proportional der Intensität der Bestrahlung. Sie ändert sich mit der Strahlenbärte ebenso wie die Luftionisation. Der monokline S zeigt gegenüber dem rhombischen sowohl eine höhere Dunkelleitfähigkeit als auch eine höhere Bestrahlungsleitfähigkeit. (Ztschr. f. Physik 17. 295—300. 1923. Bonn, Univ.)

BECKER.

A. P. Carman und G. T. Lorance, *Eine zweite Methode zur Bestimmung von Dielektrizitätskonstanten mit ungedämpften Wellen*. Vff. beschreiben eine Vervollkommnung ihrer früheren (vgl. Physical Review 15. 243 [1920]), auf der Tonvergleichung zweier, mit Audions betriebener elektr. Schwingungskreise beruhenden Meßanordnung; die Tonbeurteilung ist durch galvanometr. Messungen ersetzt. — Die DE. von Luft, CO₂ u. Leuchtgas ergeben sich für 76 cm Hg-Druck als 1,006060, 1,00099 u. 1,00077. (Physical Review [2] 20. 715—18. 1922. Urbana, Illinois Univ.)

FRANKENBURGER.

Skezug Kimura und Zunehachi Isawa, *Die thermoelektrische Kraft von Kupfer-Manganlegierungen*. Vff. studieren die thermoelekt. Kraft der für Normalwiderstände benutzten Cu-Mn-Legierungen, auch in Abhängigkeit von Verunreinigungen wie Fe, Ni u. Al. Die aus Elektrolyt-Cu u. Thermit-Mn gegossenen u. zu Drähten gezogenen, bei 200° getemperten Proben zeigen in ihrer Thermokraft gegenüber reinem Cu-Draht bei Temp. der Lötstelle bis 100° einen der Formel $E = \alpha t + \beta t^2$ gemäßen Verlauf; bei 100° ist E stets positiv, die getemperten Proben zeigen kleinere E -Werte. Erniedrigung der Temp, Verringerung des Mn-Gehaltes u. Zufügen von Fe erniedrigen E bis zu negativen Werten. Der 1. Temp.-Koeffizient α ist für alle reinen Cu-Mn-Legierungen positiv, dagegen wird er durch

geringen Fe-Gehalt derart erniedrigt, daß er z. B. für eine 13% Mn u. 0,5% Fe sowie für eine 11% Mn u. 0,2% enthaltende Legierung negativ ist. β ist stets positiv, sinkt aber mit steigendem Mn-Gehalt. Ni wirkt in gleicher Weise wie Fe erniedrigend auf α , ein Al-Gehalt scheint in umgekehrtem Sinne zu wirken. Gewöhnliches Mn enthält so viel Fe als Verunreinigung, daß schon bei Zimmertemp. E negativ ist. (Physical Review [2] 20. 441—51. 1922. Tokio, Elektrotechn. Lab.)

FRANKENBURGER.

Paul Pascal, *Diamagnetismus und chemische Konstitution*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 814; C. 1923. III. 11.) Gedrängte Übersicht der vom Vf. erreichten Ergebnisse; sie wurden schon verschiedentlich veröffentlicht u. referiert. (Rev. gén. des Sciences pures et appl. 34. 388—99. 1923. Lille.)

BIKERMANN.

Alpheus W. Smith, *Einfluß der Dehnung auf die durch transversale Magnetisierung bewirkten Änderungen des Widerstands und der thermoelektrischen Kraft*. Dehnung bewirkt an Ni-Drähten eine erhebliche Verminderung der in einem transversal zu ihrer Längsachse gerichteten, starken Magnetfeld auftretenden Widerstandsänderungen u. Änderungen der thermoelektr. Kraft, dagegen bleibt die Dehnung (bis zu 28,5 kg/mm) von Ni-Platten in Richtung der elektr. bzw. Wärmeströmung ohne Einfluß auf den im Magnetfeld auftretenden Hall- u. Nernsteffekt. Dies legt die Vermutung nahe, daß letztere Effekte aus einer Beeinflussung der freien Elektronen durch das Magnetfeld zu erklären sind, während erstere (Widerstands- u. Thermokraftänderungen) mit einer Deformation der Atome durch das Magnetfeld verknüpft sind. — Vf. diskutiert im einzelnen die vermutliche strukturelle Anordnung des ferromagnet. Atoms, wie sie sich mit den experimentellen Befunden in Einklang bringen läßt. (Physical Review [2] 22. 58—65. 1923. Ohio State Univ.)

FRANKENBURGER.

J. C. Steinberg, *Hall-Effekt und spezifischer Widerstand von verdampften Filmen von Silber, Kupfer und Eisen*. Vf. stellt dünne, gleichmäßige u. widerstandsfähige Metallschichten her, indem er bei etwa 10^{-5} mm Druck einen elektr. geheizten Draht aus dem niederzuschlagenden Metall (Ag, Cu, Fe) über ein Glas oder Quarzplättchen in einer Entfernung hin u. her bewegt, welche kleiner ist als die freie Weglänge der betreffenden Metallatome in dem angewandten Vakuum. Die Hallkonstante u. der spezif. Widerstand sind in einer Tabelle im Original verzeichnet. Der spezif. Widerstand ist also in dünnen Schichten 15 bis 57mal größer als in massiven Blöcken, während der Halleffekt bei den diamagnet. Metallen Ag u. Cu in den Blöcken um 41 u. 11% kleiner, bei dem paramagnet. Fe um 500% größer ist. Eine Unters. mit Röntgenstrahlen ergab, daß in beiden Fällen die Struktur die gleiche ist. Nur liegt bei den Filmen die Korngröße unter der mkr. Auflösungsgrenze. Vf. deutet diese Erscheinungen, daß der spezif. Widerstand mit abnehmender Korngröße u. demzufolge der Zunahme der Berührungsstellen wächst. Der Halleffekt scheint von der Struktur unabhängig zu sein. Bei Ag u. Cu ist er in beiden Fällen proportional der Feldstärke. Bei Fe-Filmen besteht diese Proportionalität nur bis zu Feldstärken von 10000 Gauß, beim massiven Fe bis zu 20000 Gauß. Die Magnetisierung im Fe ist daher begrenzt. Dies scheint seine Ursache in der magnetisierenden Wrkg. der Krystallpole zu haben, welche mit kleiner werdender Korngröße zunimmt. (Physical Review [2] 21. 22—29. 1923. Iowa, Univ.)

BECKER.

Ettore Cardoso und Augusto Acquaviva Coppola, *Experimentelle Untersuchungen über einige thermische Eigenschaften der Gase. I. Die Dichten der koexistierenden Phasen von Methyläther*. Die Apparatur wurde der bei den Unterss. von permanenten Gasen verwendeten nachgebildet (vgl. CARDOSO, Journ. de Chim. physique 13. 312; C. 1916. I. 413). Eingefrorenes Hg verschloß einen capillaren Raum, wo bei 2 verschiedenen Drucken (u. gleicher Temp.) die Voll. der fl. u. der

Gasphase abgelesen wurden. $(\text{OH})_2\text{O}$ wurde aus CH_3OH u. H_2SO_4 gewonnen u. durch mehrmalige Dest. bei -20° gereinigt. Die Halbsumme der DD. kann zwischen 0,20 u. 126,50° durch die Gleichung $(D + \bar{d})^2 = 0,34730 - 0,0005984 t$ wiedergegeben werden, die krit. Temp. beträgt $126,9^\circ$, die krit. D. $0,2714 \pm 0,0003$. (Journ. Chim. de physique 20. 337—46. 1923. Neapel, Univ.) BIKERMAN.

Ettore Cardoso und Alfredo Bruno, *Experimentelle Untersuchungen über einige thermische Eigenschaften der Gase. II. Die kritischen Daten und Dampfspannungen des Methyläthers.* (I. vgl. vorst. Ref.) Die krit. Temp. ist $126,90 \pm 0,05^\circ$, der krit. Druck $52,00 \pm 0,05$ at.; für die Dampfspannung p wird die Formel aufgestellt $\log_{10} p = 0,40654 + 0,018082 t - 0,000069963 t^2 + 0,00000019343 t^3$ (p in at., t in Celsiusgraden). (Journ. de Chim. physique 20. 347—51. 1923. Neapel, Univ.) BIKERMAN.

E. Voss, *Untersuchung über die Effusion einiger Dämpfe.* Es wurde die Geschwindigkeit der Dest. von W , Bzl. , CCl_4 u. $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ durch kleine Öffnungen gemessen. Das Destilliergefäß hatte die Temp. $0-40^\circ$, die Vorlage befand sich in CO_2 -Acetongemisch, die Öffnungen (0,002—0,005 cm) wurden in einer $2 \cdot 10^{-6}$ cm dicken Celluloidplatte durch Einw. von H_2SO_4 -Tröpfchen gemacht, die Dest. vollzog sich bei $2 \cdot 10^{-6}$ cm Hg-Druck. Die Effusion von Bzl. u. CCl_4 erfolgt im erforschten Temperaturbereich nach der isotherm. Formel; Wasserdampf strömt bei $41,70^\circ$ nach dem isotherm. Gesetze aus, bei $8,55^\circ$ nach dem molekularen (vgl. KNUDSEN, Ann. der Physik [4] 28. 999; C. 1909. I. 1454); bei $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ liegt die Grenze der isotherm. Effusion zwischen 30 u. 40° . Der Zusammenhang zwischen der Effusionsgeschwindigkeit einerseits u. dem Durchmesser der Öffnung u. der freien Weglänge andererseits wurde untersucht u. graph. dargestellt. (Ann. de Physique [9] 20. 66—110. 1923. Paris, Univ.) BIKERMAN.

L. Wertenstein, *Der Übersättigungszustand stark verdünnter Dämpfe.* Es wurde die Adsorption von Hg-Dämpfen am Glas untersucht. Die durch die Adsorption verursachte Abnahme der Hg-Dampfdichte wurde mittels einer Torsionswaage gemessen; das logarithm. Dekrement der Schwingungen ist der Dampfdichte proportional, was besonders verifiziert wurde. Die Waage bestand aus einer auf einem Glasfaden befestigten Glimmerscheibe, die mit einem Stückchen Ni-Draht versehen wurde; Anlegen eines magnet. Feldes bewirkte Schwingungen des App. Als Adsorbens dienen 20 g Glaswolle von 4240 qcm Oberfläche. Das Verhältnis der adsorbierten zur im Dampf bleibenden Menge beträgt bei 21° 0,59—0,62, bei 35° 0,37, bei $66^\circ < 0,1$. Im Mittel haftet ein Mol. bei 21° $1,08 \cdot 10^{-5}$ Sek. an der Glaswand. Die adsorbierte Menge reicht nicht aus, um die Glasoberfläche mit einer monomolekularen Schicht zu bedecken. Spekulationen über die B. von Kondensationszentren vgl. Original. (Journ. de Physique et le Radium [6] 4. 281—92. 1923. Warschau, Ges. der Wissensch.) BIKERMAN.

A₃ Kolloidchemie.

F. Choncrour, *Adsorptionselektrisierung. Kolloide und Membrane.* Die Ladung einer negativen (positiven) Membran wird durch die Ggw. eines gleichnamigen Ions in der Lsg. nur dann beeinflußt, wenn die Lsg. einen Überschuß an H^+ (OH^-) enthält. So ändert der Zusatz von FeCy_6 die Elektrosmose von W . durch Gummigutt nicht, wohl aber die von angesäuertem W . Ihre besondere Stellung verdanken die H^+ u. OH^- dem Umstande, daß sie die Ionen des Lösungsm. sind u. unmittelbar an der Grenze mit der Membran entstehen können; die dem Lösungsm. fremden Ionen sind immer mit einer durch elektr. Kräfte verursachten Wasseratmosphäre umhüllt, die ihre Berührung mit der Wand ausschließt. Die adsorbierten H^+ bzw. OH^- ziehen entgegengesetzt geladene Ionen aus dem Medium an, so daß dieselben nicht nur die von H^+ - bzw. OH^- -Ionen herrührenden Ladungen neutralisieren, sondern darüber hinaus die vorher elektr. neutralen Oberflächenteile besetzen u.

beladen. Die ursprüngliche (in reinem W.) Ladung von SiO_2 , Mastix-, oder Gummiguttsolen ist durch eine partielle elektrolyt. Dissoziation an den Teilchenoberflächen ermöglicht. — Vf. unterscheidet Kolloide mit permanenten Micellen u. solche, deren Micellen im Gleichgewicht mit dem Dispersionsmittel stehen (vgl. TIAN, Journ. de Chim. physique 19. 190; C. 1922. III. 210). Zur letzten Gruppe gehören die durch Hydrolyse der „Alkaliguttate“ gewonnenen Sole; ein Alkaliguttat erhält man, wenn man getrocknetes Gummiguttisol in K_2CO_3 oder Na_2CO_3 auflöst. Die Micellen dieser Sole wachsen, wenn die Verd. des Mediums fortschreitet. Bei Einw. von HCl auf eine Lsg. von Alkaliguttat wird dasselbe Sol hergestellt. Es wird in üblicher Weise von polyvalenten Ionen ausgeflockt. — Die im Gleichgewicht mit dem Medium befindlichen Micellen bilden auch Gummigutt, Ölsäure usw. in einem W.-A.-Gemisch; die durch Wasserszusatz erzeugte Opalescenz kann durch Alkoholzusatz rückgängig gemacht werden. In einem über Anethol übersättigten 50%ig. W.-A.-Gemisch entsteht allmählich ein Anetholsol, obwohl die Löslichkeit kleiner Micellen größer als die der Anetholschicht sein soll. Nach PERRIN sind für die Solbildung die Fluktuationen der Zus. des Gemisches verantwortlich. Die kolloiden Teilchen entstehen in alkoholärmeren u. verschwinden in wasserärmeren Regionen. Auch CS_2 u. CH_2OH geben zwei opaleszierende Schichten beim Durchmischen; diese Trübung ist mit der krit. Opalescenz zu vergleichen. (Journ. de Chim. physique 20. 352—77. 1923.)

BIKERMAN.

René Dubrisay und Pierre Picard, *Über die Capillarphänomene, die sich auf der Trennungsoberfläche von Wasser und Vaselineöl bei Gegenwart von Fettsäuren und Alkalien zeigen.* (Vgl. Ann. de Chimie [9] 9. 25; C. 1908. II. 859.) Auch Alkalicarbonate u. -dicarbonate vermehren die Tropfenzahl, aber in geringerem Grade als freie Alkalien. Ggw. von NaCl oder anderen Alkalisalzen steigert die Wrkg. der Alkalien, während sie für sich in den untersuchten Konz. keinen meßbaren Einfluß haben. Dies läßt sich in Einklang bringen mit der Donnanschen Erklärung des Phänomens durch B. einer Seifenhülle an der Trennungsoberfläche zwischen W. u. Öl u. ermöglicht jedenfalls die Anwendung der Capillaranalyse zum Nachweis u. zur annähernden Best. von in W. gel. Alkalisalzen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 589—91. 1923.)

SPIEGEL.

Jul. Hartmann, *Über den Einfluß der Oberflächenspannung auf den Ausfluß einer Flüssigkeit in Strahlform.* Vf. diskutiert die Art des Einflusses der Oberflächenspannung auf die Ausströmungsgeschwindigkeit; er wendet sich gegen die ältere Ansicht, die mit einer der Oberflächenspannung der Fl. proportionalen Kontraktion des ausfließenden Strahls operiert, u. schließt sich der Ansicht von CHRISTIANSEN (Ann. d. Physik 5 436 [1901]) an, der zufolge der von der Oberfläche bewirkte Binnendruck dem das Ausfließen der Fl. veranlassenden hydrostat. Druck entgegenwirkt; durch Verss. über die Ausflußgeschwindigkeit von W. u. Hg durch Bohrungen wird die Richtigkeit dieser Anschauung erwiesen. (Einzelheiten vgl. Original.) Auf Grund der Ergebnisse wird eine Methode zur Best. der Oberflächenspannung vorgeschlagen; die Differenz zwischen der aus der tatsächlichen Niveauhöhe ohne Berücksichtigung der Oberflächenspannung berechneten u. der empir. gefundenen Ausflußgeschwindigkeit gibt einen „Höhenverlust“, der auf die Oberflächenspannung der Fl. zurückzuführen ist u. der bis zu 1% genau die Werte für W. u. Hg errechnen läßt. (Physical Review [2] 20. 728—44. 1922. Kopenhagen, Royal Techn. Coll.)

FRANKENBURGER.

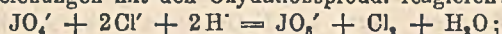
B. Anorganische Chemie.

Paul Pfeiffer, *Raumchemische Betrachtungen in der anorganischen Chemie.* Vortrag. (Stahl u. Eisen 43. 334—40. 1923. Bonn.)

PETERS.

I. Kasarnowsky, *Notiz zu der Abhandlung „Zur Kenntnis amphoterer Elemente“*. (Vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 128. 33; C. 1923. III. 347.) Vf. erklärt einige kleine zahlenmäßige Differenzen gegenüber einer früheren Arbeit (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 128. 17; C. 1923. III. 346), die ihre Ursache lediglich in der Berechnungsart haben. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 130. 140. 1923. Moskau) LINDNER.

Rudolf Lang, *Über die Bildung von Perjodat bei der Einwirkung von Permanganat auf verschiedene Verbindungen des Jods*. Zunächst untersucht Vf. das Verh. von HJO_3 gegen KMnO_4 . 10 ccm $\frac{1}{10}$ -mol. KJO_3 -Lsg. werden mit 50 ccm 5-n. H_2SO_4 angesäuert u. mit $\frac{1}{10}$ -n. KMnO_4 -Lsg. versetzt. Zur Best. der Oxydationsstufe wird $\frac{1}{2}$ -mol. NaNO_2 -Lsg. + Harnstoff bis zur Entfärbung der Fl. zugegeben. Nach 15 Min. wird KJ zugesetzt u. das ausgeschiedene J mit $\frac{1}{10}$ -n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. titriert. HJO_3 wird quantitativ zu HJO_4 oxydiert. Ein scheinbarer geringer Fehler erklärt sich aus der Red. des KJO_3 durch NaNO_2 , die jedoch im Gegensatz zu der Reduktionswrkg. anderer Reduktionsmittel unbedeutend ist. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ reduziert KJO_4 unter den Oxydationswert des KJO_3 . Während H^+ -Ionen bei der Rk. gemäß der Ionengleichung: $2\text{MnO}_4' + 3\text{JO}_3' + 2\text{H}^+ = 2\text{MnO}_2 + 3\text{JO}_4' + \text{H}_2\text{O}$ beteiligt sein müssen, verhindern Cl^- -Ionen die Oxydation u. setzen bei Konz. über n. Cl^- den Oxydationswert unter den des Jodats herab. — In gleicher Weise setzt Vf. $\text{KJ} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{HJ})$ mit KMnO_4 um. Auch hier findet quantitative Oxydation zu HJO_4 statt. Die abweichenden Angaben SKRABALS (Chem.-Ztg. 33. 1193; C. 1910. I. 232) erklären sich aus der Anwendung von $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ zur Rücktitration des KMnO_4 . — Die Oxydation von JCl in HCl -Lsg. verläuft etwa bis zum Jodat, in starker HCl -Lsg. nur bis JCl_2 . Die Ursache ist wieder die Ggw. der Cl^- , die gemäß folgenden Ionengleichungen mit den Oxydationsprodd. reagieren:



JCN in H_2SO_4 -Lsg. wird nur langsam u. in geringem Maße zu HJO_4 oxydiert, die sich jedoch eindeutig nachweisen läßt. Die Ursache ist die außerordentlich geringe Dissoziation des JCN . Die Oxydation erfolgt offenbar nur in dem Maße, als sich J^+ -Kationen bilden.

Aus den Normalpotentialen für die Red. von JO_4' u. MnO_2 folgt, daß keine Oxydation des JO_3' durch MnO_2 zu erwarten ist. In Übereinstimmung damit zeigt Vf., daß HJO_4 -Lsgg. Mn^{++} -Salze zu MnO_2 oxydieren. Bei starker $[\text{H}^+]$ bildet sich gel. Mn^{+++} -Salz. In der Hitze verläuft die Rk.:



Auch MnO_2 in H_2SO (1:1) geht mit KJO_3 in der Hitze in KMnO_4 über. Da diese Rkk. sich mit dem Verh. der Komponenten in der Kälte nicht decken u. auch gleichgewichtskemisch nicht zu deuten sind, glaubt Vf., daß die B. von O_2 in den HJO_4 -Lsgg. (vgl. WALDEN, Ztschr. f. physik. Ch. 2. 65 [1888]) die Ursache der weitgehenden Oxydation ist. Er vermutet, daß HJO_4 bei höherer Temp. lebhaft O_2 entwickelt. Die Mn -Verbb., die gute Acceptoren sind, werden zu MnO_4' oxydiert, zumal dieses ein weniger positives Potential als O_2 besitzt. — Eine prakt. Anwendung der Rk. zwischen KMnO_4 u. KJO_3 für exakte analyt. Zwecke hält Vf. nicht für möglich. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 130. 141—50. 1923. Brünn, Deutsche techn. Hochschule.)

LINDNER.

F. A. Henglein, *Dampfdrucke und Krystallgitter der Halogenwasserstoffe* (nach Verss. von R. Roth u. P. Andres). (Vgl. HENGLEIN, ROSENBERG u. MUCHLINSKI, Ztschr. f. Physik 11. 1; C. 1923. I. 1555) HCl , HBr u. HJ wurden aus den rauchenden Säuren u. P_2O_5 entwickelt u. durch Dest. gereinigt. Die Dampfdruckmessung erfolgte nach dem l. c. beschriebenen Verf. Das Hg des Dampfdruckthermometers wurde mit o-Brom-p-xylool überschiebt, da HBr u. HJ Hg angreifen. Die zur Korrektur notwendigen Dampfdrucke des o-Brom-p-xylools lassen sich

durch die Formel $\log p = -11380/4,571 T + 8,100$ (p in mm Hg) darstellen; der Temperaturbereich umfaßt 387,2 — 479,6° K. Die gemessenen Dampfdrucke von festen HCl, HBr u. HJ u. von fl. HBr sind durch die Gleichung:

$$\log p = -k/T^n + 7,5030$$

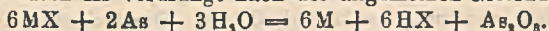
wiedergegeben; k u. n sind für diese 4 Stoffe bezw. 1966,3 u. 1,1600; 2202,0 u. 1,1602; 1435,9 u. 1,0496; 1037,2 u. 1,0160; aus den Verss. von STOCK u. HENNING über HCl u. von MC INTOSH u. STEELE über HJ in fl. Zustände folgen die k -Werte 945,7 u. 1197,3, wobei n die Größe 1,0136 des fl. HBr behält. Die FF., Kpp., Verdampfungswärmen beim Kp. u. Schmelzwärmen beim F. betragen: HCl —111,9°, —85°, 4040 cal.; 570 cal.; HBr —83,0°, —67,1°; 4405 cal., 630 cal.; HJ —50,7°, —35,8°, 5095 cal., 170 cal. Die unerwartet kleine Schmelzwärme des HJ wird durch die Annahme erklärt, daß HJ bei tieferen Temp. eine zweite, den HCl u. HBr unähnliche Modifikation bildet. (Ztschr. f. Physik 18. 64–69. 1923. Danzig-Langfuhr, Techn. Hochschule.)

BIKERMAN.

M. Centnerszwer und C. Strenk, *Über Schwefelfluorur, S₂F₂*. Aus Ag₂F₂ u. S bildet sich beim Erhitzen ein Gas, dessen Analyse, Best. des Mol.-Gew. u. Umsetzung mit KOH-Lsg. (zu S, SO₂ u. F') annähernd für S₂F₂, stimmende Werte liefern. Bei Verwendung ganz trockenen Materials ist es farblos, unter Einfluß von Feuchtigkeit bildet es Nebel u. scheidet es S ab. Dasselbe Gas entsteht auch aus Hg₂F₂ u. S u. ist vielleicht ident. mit dem von RUFF u. BAHLAU (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 51. 1752; C. 1919. I. 79) aus HgF₂ u. S erhaltenen. Es riecht ähnlich, vielleicht noch unangenehmer als S₂Cl₂, verdichtet sich in Gemisch von festem CO₂ u. Aceton zu milchig-trüber Fl. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 2249–53. 1923. Riga, Univ. Lettlands.)

SPIEGEL.

Louis Kahlenberg und John Vernon Steinle, *Über das Einzelpotential von Arsen und seine Fähigkeit, andere Metalle in Lösungen zu ersetzen*. Das Potential von As gegen eine Anzahl von Lsgg. As-haltiger anorgan. u. organ. Verb. wird bestimmt. Die Resultate stimmen meist mit denen früherer Beobachter überein. Am besten eignen sich als Elektroden Stücke von größeren As-Blöcken. As-plattierte Cu-, Au-, Pt-Elektroden sowie solche aus gepreßtem As-Pulver zeigen weniger gute Ergebnisse, ebenso nach MARSH hergestellte Spiegel. — Ag, Hg, Cu, Pt, Au werden aus ihren Lsgg. durch As verdrängt nach der allgemeinen Gleichung:



Ag, Hg u. Cu werden auch aus ihren Salzen mit organ. Säuren, sowie aus anorgan. Salzen in organ. Lösungsm. verdrängt. FeCl₃ wird zu FeCl₂, CdSO₄ zu CdS reduziert. Mit Lsgg. von ZnCl₂, Al₂(SO₄)₃, Pb(NO₃)₂ gibt As weiße Ndd., auf die Sulfate von Ni, Co u. Mn wirkt es nicht ein. Dagegen wird es aus wasserfreiem AsCl₃ durch Cu, Al, Pb, Hg, in längerer Zeit auch durch Ag gefällt. Stärker ist die Einw. dieser Metalle auf AsBr₃. Aus dem Einzelpotential eines Metalls kann man also nicht auf seine Fähigkeit schließen, bestimmte andere Metalle aus ihren Lsgg. zu verdrängen. Beide Eigenschaften laufen parallel, aber nicht wie Ursache u. Wrkg. (Trans. Amer. Elektr. Soc. 44. 203–26. 1923. Wisconsin, Univ. Sep.) HERT.

Fritz Peter, *Über Brechungsindices und Adsorptionskonstanten des Diamanten zwischen 644 und 226 μμ*. Nach GUDDEN u. POHL (Ztschr. f. Physik 3. 123; C. 1921. I. 527) besitzen Diamantkristalle eine erhebliche lichtelektr. Leitfähigkeit. Es war zunächst nur möglich, die spektrale Verteilung dieser Erscheinung auf die Einheit auffallender Lichtenergie zu beziehen. Zur Umrechnung auf absorbierte Lichtenergie fehlten die erforderlichen Angaben über Brechungsindex u. Absorptionskonstante. Die durchgeführten Messungen beziehen sich auf einen *Diamantkristall* der bis zu $\lambda = 224 \mu\mu$ durchlässig war u. ab 226 $\mu\mu$ den Beginn einer schwachen Fluorescenz zeigte. Bezüglich der Meßverf. u. der tabell. geordneten Meßergebnisse sei auf das Original verwiesen. In Zusammenfassung ergibt sich,

daß der Brechungsindex vom sichtbaren Gebiet bis zur Absorptionskante bei $\lambda = 224 \mu\mu$ gemessen u. in diesem Bereich durch eine vierkonstantige Formel dargestellt wurde. Die Absorptionskonstante wurde von $\lambda = 226 \mu\mu$ bis $\lambda = 546 \mu\mu$ gemessen. (Ztschr. f. Physik 15. 358—68. 1923. Göttingen, Univ.) K. WOLF.

G. Fester und G. Brude, *Der Zerfall des Kohlenoxyds*. Mit Pd als Katalysator u. einem akt. Träger („akt.“ Kohle oder „akt.“ Kieselsäure) bilden sich aus CO bei 100° u. darunter sowohl CO_2 , als auch C u. bei Ggw. von Feuchtigkeit neben geringen Mengen gesätt. KW-stoffe H_2 . Es verlaufen also die beiden Vorgänge $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}$, $\rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ u. $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{C}$ bei diesen Temp. nebeneinander. Die katalyt. Wrkg. erfährt rasch Schwächung, die durch längere Ruhe u. Abspülung des CO_2 durch CO bis zu einem gewissen Grade wieder behoben werden kann. — Die von ORLOW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 893; C. 1909. I. 1537) angegebene B. von Äthylen konnte nicht bestätigt werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 2245—49. 1923.) SPIEGEL.

Franz Simon und Fritz Lange, *Die thermischen Daten des kondensierten Wasserstoffs*. (Vgl. SIMON, Ann. der Physik [4] 68. 241; C. 1923. I. 880.) Vf. beschreiben eine Apparatur, die es mit verhältnismäßig einfachen Mitteln gestattet, Temp. bis zu 9° abs. zu erreichen. Es werden mit ihr die therm. Daten des kondensierten H_2 gemessen. Erst werden die Temp.-Gänge beobachtet, dann eine bestimmte Energiemenge zugeführt, dann wieder Gänge beobachtet usw. Nach Beendigung des Vers. wird der H_2 aus dem Kupferblechgefäß in die Ballons verdampft u. dadurch seine Menge bestimmt, um bei der Berechnung den auf die spezif. Wärme des H_2 fallenden Anteil berücksichtigen zu können. Die Molwärmen (MW.) des festen H_2 lassen sich durch eine Debye-funktion $\beta\nu = 91$ darstellen, Fehlergrenze $\pm 1,5\%$. Die Molwärmen des fl. H_2 ergeben sich zwischen $15\text{--}19^\circ$ abs. zu $\text{MW} = 0,33 + 206/T$, Fehlergrenze $\pm 1,5\%$. Die molare Schmelzwärme ist $28,0 \pm 0,15$ cal. Die molare Verdampfungswärme des fl. H_2 ergibt sich zwischen $14\text{--}20^\circ$ abs. zu $219,7 - 0,27(T - 16,6)$ cal., Fehlergrenze $\pm 1,1$ cal. (Ztschr. f. Physik 15. 312—21. 1923. Berlin, Univ.) K. WOLF.

Franz Simon, *Die chemische Konstante des Wasserstoffs*. Die von Vf. gemeinsam mit LANGE (vgl. vorst. Ref.) gemessenen therm. Daten des kondensierten H_2 ergaben für die molare Verdampfungswärme am Tripelpunkt $\lambda = 217, 8 \pm 1,1$ cal., für die molare Schmelzwärme $\rho = 28,0 \pm 0,2$ cal. Die Molwärmen des festen H_2 werden durch $\text{MW} = 1$ Debye-funktion $(91,0/T) + 1$ Einsteinfunktion (a/T) dargestellt, wobei a so groß ist, daß der Betrag der letzten Funktion verschwindet. Der Tripelpunkt-druck wurde übereinstimmend mit KAMERLINGH ONNES u. BRAAK (Comm. Leiden Nr. 95e) zu $5,38$ cm festgestellt, als Tripelpunkt-temp. wurde nach den gleichen Autoren $T = 13,94$ angenommen. Mit Hilfe dieser neuen Daten wird aus dem Sublimationsgleichgewicht die chem. Konst. zu $C = 1,11 \pm 0,030$ berechnet. Daraus folgt $C_0 = -1,56 \pm 0,030$ in Übereinstimmung mit dem theoret. Wert. Die Dampfdruckgleichung des festen H_2 wird aufgestellt u. zwischen 7 u. $13,94^\circ$ tabelliert. (Ztschr. f. Physik 15. 307—11. 1923. Berlin, Univ.) K. WOLF.

E. B. R. Pridaux, *Die Struktur der Halogenide und Oxyde der 5., 6. und 7. Gruppe*. Vf. gibt einen Vorschlag für ein formales Bindungsschema u. für die Elektronenanordnung dieser Verbindungstypen. (Chemistry and Ind. 42. 672—75. 1923. Nottingham, Univ.) BECKER.

W. R. Bonsfield und C. Elspeth Bonsfield, *Dampfdruck und Dichte von Natriumchloridlösungen*. (Vgl. Trans. Faraday Soc. 15. 47; C. 1920. III. 366.) Ziel der Arbeit war die genaue Best. des Dampfdruckes verschieden konz. NaCl -Lsgg. bei 18° , um diese Zahlen als Standardwerte für andere Salzlsgg. bei derselben Temp. aufzustellen. Der App. bestand aus einem Barometer in Verb. mit einem oben verjüngten U-Rohr für die Aufnahme der zu untersuchenden Lsg. u.

von W. u. mit einem Niveauschluß für die Einstellung des Hg. Das U-Rohr konnte gasdicht verschlossen werden. In einen Schenkel der Röhre wurde ausgekochtes W., in den anderen die ausgekochte NaCl-Lsg. eingetragen. Die Konz. der einzelnen Lsgg. wurde durch D.-Bestat. ermittelt. Die so gewonnenen Dampfdruckwerte wurden für Lsgg. von KCl , $LiCl$ u. KNO_3 zugrunde gelegt. Eine Annäherungsformel für die Berechnung der Mol.-Geww. aus der Dampfdrucksenkung wurde aufgestellt. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 103. 429—43. 1923.)

SZEGÖ.

Wilhelm Kiby, *Die Krystallstruktur von „Natriumchlorat“ ($NaClO_3$)*. Vf. ermittelt die Struktur des tetraedr.-pentagonododekaedr. $NaClO_3$ nach der Laue-methode. Die Kantenlänge des Elementarwürfels ergibt sich zu 6,554 Å. mit 4 Molekülen in Elementarparallelepiped. Zur Festlegung der Atomanordnung u. zur B. des Strukturfaktors für die Berechnung der Intensität eines Interferenzpunktes wurden folgende Annahmen über die Elektronenverteilung gemacht. Analog wie beim NaCl gibt das Na ein Elektron an das Cl-Atom ab. Jedes der 3 O-Atome ergänzt die Lücke in seiner äußeren Schale aus dem Vorrat der Elektronen des Cl-Atoms, so daß dieses nur noch 12 Elektronen (fünffach positiv) besitzt. Bei dieser Verteilung kommt der Atombereich des Cl (entsprechend seiner kleinen Elektronenzahl) nur wenig größer heraus als jener für O mit 10 Elektronen, was mit dem Strukturmodell gut übereinstimmt. Wie bei früheren Arbeiten von KOLKMEIJER, BIJOVET u. KARSSSEN (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 29. 117; C. 1921. I. 433) u. DICKINSON u. GOODHUE (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 2045; C. 1922. I. 620) wurde der weiteren Strukturanalyse die Raumgruppe T^4 zugrunde gelegt. Die Atomschwerpunkte haben dann folgende Koordinaten: Na (a, a, a), ($\frac{1}{2} - a, \frac{1}{2} + a, -a$), ($-a, \frac{1}{2} - a, \frac{1}{2} + a$), ($\frac{1}{2} + a - a, \frac{1}{2} - a$); Cl (b, b, b), ($\frac{1}{2} - b, \frac{1}{2} + b, -b$), ($-b, \frac{1}{2} - b, \frac{1}{2} + b$), ($\frac{1}{2} + b, -b, \frac{1}{2} - b$); O (p, q, r), ($\frac{1}{2} - p, \frac{1}{2} + q, -r$), ($-p, \frac{1}{2} - q, \frac{1}{2} + r$), ($\frac{1}{2} + p, -q, \frac{1}{2} - r$); (q, r, p), ($\frac{1}{2} - q, \frac{1}{2} + r, -p$), ($-q, \frac{1}{2} - r, \frac{1}{2} + p$), ($\frac{1}{2} + q, -r, \frac{1}{2} - p$); (r, q, p), ($\frac{1}{2} - r, \frac{1}{2} + p, -q$), ($-r, \frac{1}{2} - p, \frac{1}{2} + q$), ($\frac{1}{2} + r, -p, \frac{1}{2} - q$). Die rechner. Ermittlung der Parameter ergab $a = 0,071$, $b = 0,429$, $p = 0,301$, $q = 0,473$, $r = 0,590$. Mit diesen Werten ergeben sich die günstigsten Übereinstimmungen zwischen den beobachteten u. berechneten Intensitäten. Dabei ergibt sich mit den Werten von DICKINSON (l. c.) eine gute Übereinstimmung. Den Unterschied in den Zahlenwerten der von VEGARD (Ztschr. f. Physik 12. 289; C. 1923. I. 1114) angegebenen Parameter von allen früheren ist wohl darauf zurückzuführen, daß das Debye-Scherrer-Verf. gegenüber dem Laue-Verf. keine genaue zahlenmäßige Festlegung derselben gestattet. (Ztschr. f. Physik 17. 213—50 1923. Berlin-Wilmersdorf.)

BECKER.

A. Gutbier und W. Dieterle, *Über die Natur des bei der Elektrolyse von Thallium(I)-sulfatlösung anodisch entstehenden Oxyds*. Die günstigsten Bedingungen der Elektrolyse: 0,2 g Tl_2SO_4 u. 2 Tropfen 2-n. H_2SO_4 in 100 ccm W. + 5—9 ccm A.; 58°. Das abgeschiedene Oxyd ist prakt. frei von organ. Substanz u. von CO_2 , enthält aber mehr als 1% SO_4 . Ihm kommt die Formel Tl_2O_3 zu, was durch Red. im H_2 -Strom u. Wägung des gebildeten W., durch Red. mit H_2SO_4 u. Best. der dadurch gebildeten H_2SO_4 u. durch Messung der durch die elektrochem. Red. des Oxyds erzeugten Elektrizitätsmenge in der Zelle: Tl_2O_3 in der Platinschale/4—8 ccm 2-n. H_2SO_4 in 150 ccm W./Zn festgestellt wurde. (Ztschr. f. Elektrochem. 29. 457 bis 467. 1923. Stuttgart, Techn. Hochschule.)

BIKERMAN.

M. von Glasenapp, *Über die Krystallisationsenergie des gebrannten Gipses*. Vf. weist nach, daß die Erhärtung des gewöhnlichen zwischen 130° u. 200° gebrannten *Stuckgipses* ausschließlich auf das Umkrystallisieren des in W. leichter l. $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ in das schwerer l. $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ zurückzuführen ist. Die Verss. werden durch Brennen u. Wässern ausgeführt. An Hand von Dünnschliffen zeigt

sich, daß eine Gefügeänderung bei der Regenerierung stattgefunden hat. Das Umkrystallisieren im völlig starren Medium ohne jede Bewegungsfreiheit für die entstehenden Kryställchen ist für die Krystallisationsenergie des Gipses charakteristisch. Als Folge der erschwerten Krystallisationsbedingungen treten blättchenförmige Zwillingkrystalle auf, während Gips in Breiform in Nadeln krystallisiert. Die regenerierten Gipse sind härter als die Rohgipse u. ritzen diese. Ihre D. ist etwas kleiner infolge geringer Vol.-Vermehrung, aus diesem Grunde sind sie etwas porös. Wird das W. zum Regenerieren des gebrannten Gipses durch 8–10%ig. K-Alaunlg. ersetzt, so zeigt der Gips nach dem Umkrystallisieren Marmorhärte. Auch in einer Wasserdampf-atmosphäre regeneriert sich gebrannter Gips unter B. feinnadliger Krystalle. Die Geschwindigkeit der Umwandlung hängt von der Form der Gipsstücke ab. Flache Stücke hydratisieren sich wegen ihrer relativ großen Oberfläche in 40 Tagen, kubische in 75 Tagen. Nebenher läuft eine Adsorption von W., das wohl in fl. Form vorliegt u. die Ursache der Umwandlung ist. Die Erhärtung des bei 1000° gebrannten *Estrichgipses* erfolgt in einer ganz andersartigen 2–3 Monate dauernden Hydratation des Anhydrides, die nicht mit einer Umkrystallisation verknüpft ist. Die Ver kittung der Körnchen erklärt Vf. durch Verschweißung bei der Wasserbindung u. durch Umwandlung des stets vorhandenen freien CaO in CaCO₃. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 130. 246–52. 1923. Riga, Lettländ. Hochsch.) LINDNER.

Ch. Mauguin, *Reflexion von Röntgenstrahlen an einigen bemerkenswerten Netzebenen des Calcits*. Vf. schlägt eine von der BRAGG'schen Struktur abweichende Atomanordnung des *Kalkspats* vor, welche 2 enantiomorphe Formen bedingen würde. Da jedoch die experimentellen Ergebnisse [Reflexionen an der (21 $\bar{1}$), (11 $\bar{1}$), (41 $\bar{1}$), (31 $\bar{1}$), (51 $\bar{1}$), (31 $\bar{3}$) Flächen] mit einer angenommenen Struktur ($a = 404 \text{ \AA}$, $\alpha = 76^\circ 8'$, ein Mol. im Elementarparallelepiped mit dem C-Atom in der Raummitte, Ca in den Ecken, die 3 O-Atome in der C-Ebene um die Raummitte gruppiert) nicht in Einklang stehen, gibt er dem BRAGG'schen Strukturmodell den Vortzug. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1331–34. 1923) BECKER.

Howard E. Batsford, *Einwirkung von Bariumchlorid auf Sulfat in geschmolzenen Salzen*. Es wird der Nachweis geführt, daß BaCl₂ auch im Schmelzflusse, also bei Abwesenheit von W., quantitativ mit SO₄ reagiert. (Ind. and Engin. Chem. 15. 1044. 1923. Utica [N Y.]) GRIMME.

S. M. Levi, *Gesättigte Lösungen von Kalium-Magnesiumsulfat*. Löslichkeitsbestat. für das System: MgSO₄ + MgK₂(SO₄)₂ bei 0–37,8°, u. für K₂SO₄ + MgK₂(SO₄)₂ bei 0–63,4° bestätigen die Resultate von VAN KLOOSTER (Journ. Physical Chem. 21. 513; C. 1921. III. 1395). Die Löslichkeitskurve von MgSO₄ für das System: K₂SO₄ + Doppelsalz zeigt einen scharfen Knick bei ca. 52°, was nicht mit den dilatometr. u. tensimetr. Bestat. vom Umwandlungspunkt des Systems: K₂SO₄ + Schönit + Leonit von VAN'T HOFF (47,5°) übereinstimmt. — Eine einfache thermometr. Methode zur Best. des Umwandlungspunktes: Doppelsalz + Eis + w. l. Komponente, u.: Doppelsalz + beide Komponenten wird angegeben. (Ztschr. f. physik. Ch. 105. 93–104. 1923. Berlin, Preuß. Staatsbibliothek.) ULMANN.

H. Freundlich und Eustace J. Cuy, *Über einige Abkömmlinge und Reaktionen des Eisenpentacarbonyls*. (Vorläufige Mitteilung.) Die Angaben von DEWAR u. JONES (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 76. 558. 79. 66; C. 1906. I. 333. 1907. I. 1179) werden bestätigt, nur zeigte sich, daß Fe(CO)₅ mit J im Lichte oder bei Erwärmen der alkoh. Lsg. lebhaft unter Gasentw. reagiert, anscheinend unter B. von FeJ₂. — Fe(CO)₅ bildet hexagonale Blättchen oder gleichseitige Dreiecke (l), ist wie das Pentacarbonyl diamagnet.; die Suszeptibilität ist für jenes — 0,37 · 10⁻⁶, für dieses — 0,51 · 10⁻⁶. — Fe(CO)₅ hat Suszeptibilität — 1,3 · 10⁻⁶. Es entsteht auch aus Fe(CO)₄ auf verschiedenen Wegen, am besten durch längeres Erhitzen mit Überschuß von konz. NaOH- oder NH₃-Lsg. unter Ausschluß von Luft, Ab-

stumpfen des Alkalis in der entstandenen braunen Lsg. durch Überschuß von festem $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, Erwärmen unter Überschichten mit Ä. in W. von 60–70°, wobei ein tieferer Stoff in den Ä. geht, u. Trocknen der äth. Lsg., stets unter Ausschluß von O_2 , mit wasserfreiem CuSO_4 (Umschlag der Farbe in grün); aber auch, wenn die braune Lsg. des $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in Alkali der Luft ausgesetzt wird. Die Umwandlung des in Ä. l. roten Stoffes erfolgt auch durch CaCl_2 , nicht aber durch wasserfreies Na_2SO_4 , ferner durch Eindunsten der äth. Lsg. im Vakuum bei 100°; Rückverwandlung durch Zusatz von W. gelingt nicht. Der rote Stoff, anscheinend nicht einheitlich, ist ein starkes Reduktionsmittel, scheidet an Luft Eisenoxyde ab, zers. sich auch in evakuierten Röhren innerhalb einiger Stdn. unter starker Gasentw. Analysenrein dürfte er am ehesten beim Erwärmen von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit KOH in Ä. entstehen; aus der entstandenen Gallerte wurden durch Lösen in Ä. u. Verdunstenlassen nadelförmige, dichroit. Krystalle erhalten. Die Verb. enthält außer Fe u. CO die Elemente von H_2O . — Wird die Lsg. des Pentacarbonyls mit Überschuß von konz. NaOH durch Erhitzen im evakuierten Bombenrohr bereitet, so scheidet sich unter Entw. von etwas Gas ein weißer Nd. aus, der C, H, O u. Na neben wenig Fe enthält; die Lsg. ist dann zunächst gelb, wird beim Stehen dunkler, schließlich braun u. erstarrt bei Eindunsten im Vakuum zu mehr oder weniger amorpher M. mit wenigen u. Mkr. krystallin. Teilchen. Die konz. alkal. Lsg., starkes Reduktionsmittel für Ag' , Hg'' , Fe''' , zers. sich bei Verd. mit W. unter B. von Fe_2O_3 , CO u. H_2 . — Dest. man die mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ versetzte Lsg., so geht farblose wss. Fl. über, in der eine komplexe Fe-Verb. enthalten ist [B. einer Haut von $\text{Fe}(\text{CO})_4$ bei Zutritt von Luft]. Bei stärkerem Ansäuern der alkal. Lsg. entsteht milchig weißer Nd., der sich nach wenigen Sek. unter stürm. Entw. von Gas von charakterist. fauligem Geruch, CO, CO, u. H_2 enthaltend, zers. Bei völliger Zers. mit noch mehr Säure entsteht $\text{Fe}(\text{OH})_2$, CO u. H_2 , dieser ungefähr in der Menge, als wenn das im Carbonyl vorhandene Fe sich als solches löste. Daraus wird geschlossen, daß das Fe in allen in der alkal. Lsg. vorhandenen Verbb. die gleiche Oxydationsstufe hat wie in $\text{Fe}(\text{CO})_5$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 2264 bis 2267. 1923. Berlin, Kaiser WILHELM-Inst. f. Physikal. Chemie u. Elektrochem.) SP.

Samuel Field und Wm. E. Harris, *Die Verwendung von Quecksilber bei der Reinigung von Zinksulfatlösungen*. Die Vorteile weitgehend gereinigter Lsgg. bei der elektrolyt. Darst. von Zn werden geschildert u. die üblichen Reinigungsmethoden krit. betrachtet. Es wird empfohlen, in schwach saurer Lsg. zu arbeiten u. den Zinkstaub zu amalgamieren, indem vor dessen Zugabe die Lsg. mit HgSO_4 versetzt wird. (Trans. Amer. Electr. Soc. 44. 269–84. Sep. London, Northampton Polytechn. Inst.)

HERTER.

L. W. Mc Keehan, *Die Krystallstruktur von Eisen-Nickellegierungen*. (Vgl. HULL, Journ. Franklin Inst. 193. 189; C. 1922. I. 906). Es wurden 14 Legierungen röntgenolog. untersucht. 2 Strukturen treten auf, von denen die eine, kubisch innenzentriert für die Legierungen mit 0–25% Ni, einen Parameter a hat, der von $2,872 \cdot 10^{-8}$ cm für reines Fe bis $2,89 \cdot 10^{-8}$ cm zunimmt, während die andere, kubisch flächenzentriert für Legierungen mit 0–70% Fe, einen Parameter a hat, der von $3,510 \cdot 10^{-8}$ cm für reines Ni bis $3,60 \cdot 10^{-8}$ cm zunimmt. Kaltbearbeitung vergrößert den Parameter. Für die D.D. von reinen Fe- u. Ni-Krystallen wurden die Werte 7,775 bzw. 8,953 gefunden. Das Verh. der Atome Fe u. Ni hinsichtlich der Krystallbildung wird vom Standpunkte der Elektronentheorie diskutiert. (Physical Review [2] 21. 402–7. 1923.)

K. WOLF.

W. Schlenk und Theodor Weichselder, *Über Nickelwasserstoff, NiH_2 , und den Mechanismus der Hydrierung mit Nickelkatalysatoren*. Wasserfreies Ni-Chlorid setzt sich unter N-Atmosphäre mit Grignardschen Lsgg., z. B. von $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ in Ä., rasch um unter B. eines dunkelbraunen Soles, das Ni in kolloider

Verteilung enthält. Solche Lsg. nimmt begierig H_2 auf u. läßt unter Entfärbung einen sehr feinflockigen, tiefschwarzen Nd. fallen. Dabei werden auf 1 At. Ni annähernd 4 At. H aufgenommen, der nach Abdekantieren der äth. Lsg. verbliebene schwarze Nd. gab indessen, im H_2 -Strom getrocknet, bei Zers. mit verd. H_2SO_4 nur so viel H_2 , wie der Zus. NiH_2 entspricht. Es ist höchst wahrscheinlich, daß sich die Wirksamkeit des Ni bei der katalyt. Hydrierung durch B. des Hydrids erklärt. Dafür spricht dessen Eigenschaft, in Ä. sehr beständig zu sein, mit A. aber rasch gasförmigen H_2 abzugeben, in Übereinstimmung mit der Erfahrung, daß als Lösungsm. für katalyt. Hydrierung A. sehr gut, Ä. nicht geeignet ist. Das Hydrid selbst ist ein außerordentlich wirksamer, aber auch (z. B. gegen O_2) sehr empfindlicher Katalysator. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 2230—34. 1923.) SPIEGEL.

R. H. Atkinson, *Trennung von gewöhnlichem Blei in Fraktionen von verschiedener Dichte*. Bei der fraktionierten Krystallisation von Pb wurden 2 Fraktionen von verschiedener D. erhalten. Für die Endfraktion der Krystallisation ergab sich D. $11,345 \pm 0,005$, für die Endfraktion der Mutterlauge D. $11,313 \pm 0,005$. Diese Differenz blieb auch bestehen, als beide Proben zerkleinert u. unter KCN umgeschmolzen wurden. Eine Probe von gewöhnlichem Pb zeigte D. 11,328. (Nature 112. 282. 1923. Cambridge, Univ.) BECKER.

Katheleen E. Bingham und **John L. Haughton**, *Die Konstitution einiger Legierungen von Aluminium mit Kupfer und Nickel*. Die therm. Analyse der Legierung mit 8% Cu u. 5% Ni gibt, je nach der Vorbehandlung, beim Erhitzen 6 oder 5, beim Abkühlen 5 oder 4 Haltepunkte, den Liquidus bei 616 oder 614°. Nach dem Anlassen auf 550° verschwindet der niedrigste Haltepunkt (540°) der Erhitzungskurve. Besonders bemerkenswert sind die Haltepunkte bei 550° in Legierungen mit mehr als 4% Cu, die bei den binären (Cu-Al, Ni-Al) fehlen. Der Liquidus tritt klar auf bei Ggw. von 5% Ni neben 1% Cu bis 2% Ni neben 12% Cu. In Legierungen, aus denen sich primär $NiAl_3$ abzuscheiden scheint, wechselt sein Erscheinen mit den Arbeitsbedingungen. — Der elektr. Widerstand ändert sich häufig scharf beim Auftreten des Liquidus, meist aber bei höherer Temp. als der der therm. Haltepunkte. — Letzteren kommen die Ergebnisse beim Ablöschen nahe, die als die zuverlässigsten zu betrachten sind. Beim gewöhnl. Verf. ist Seigern nicht zu vermeiden. Deshalb wird zweckmäßig von der langsam abgekühlten umgerührten Schmelze bei bestimmten Temp. eine kleine Probe entnommen u. abgelöscht. — Die Rkk. unter dem Liquidus ergeben: In den Legierungen mit 0—10% Ni setzt 1% Cu die Abscheidung von $\epsilon + NiAl_3$ von 630 auf 600° herab. Daneben tritt $\epsilon + \tau + NiAl_3$ u. sehr beschränkt $\epsilon + \tau$ auf. Der ternäre Gefügebestandteil τ entsteht durch Rk. von $NiAl_3$ mit der Schmelze (wahrscheinlich bei 585°), ist hart u. spröde u. erscheint u. Mk. blaugrau zum Unterschiede von $NiAl_3$, $CuAl_2$ u. der festen Lsg. Von 2% Cu ab verschwindet das Feld $\epsilon + NiAl_3$; $\epsilon + \tau + NiAl_3$ wird größer, bis es bei 8% Cu gegen $\epsilon + \tau$ zurücktritt. Neben diesem erscheint bei 8 u. 12% Cu in weiterer Ausdehnung $\epsilon + \tau + CuAl_2$, das vorher nur sehr beschränkt vorhanden war. $CuAl_2$ scheidet sich aus der Schmelze, nicht wie bei 4% Cu aus der festen Lsg. ab. In den Legierungen mit 0 bis 12% Cu verschwinden ϵ u. $\epsilon + CuAl_2$ schon durch $\frac{1}{4}$ % Ni gegen $\epsilon + \tau$ u. $\epsilon + \tau + CuAl_2$. Daneben tritt $\epsilon + NiAl_3$ auf, das sich ziemlich beschränkt bis 10% Ni erhält, u. $\epsilon + \tau + NiAl_3$, das immer mehr vorherrschend wird. — In 3 Diagrammen werden die isotherm. Grenzlinien für den Liquidus, die sekundäre Abscheidung u. den Solidus gegeben. (Metal Ind. [London] 22. 337 bis 340. 1923. Nat. Phys. Labor.) PETERS.

Howard Algernon Jones und **Hugh Stott Taylor**, *Die Reduktion von Kupferoxyd durch Kohlenoxyd und die katalytische Oxydation von Kohlenoxyd in Gegenwart von Kupfer und Kupferoxyd*. Vf. untersuchen die Red. von CuO durch CO

bei Temp. zwischen 80° u. 150° . Der Anteil der Red. wird durch Bestat. des entstehenden CO_2 kontrolliert. Die Redd. sind autokatalyt. Prozesse, bei denen das Cu als Autokatalysator wirkt. Der Vorgang ist also ähnlich wie bei der Red. von CuO durch H_2 (vgl. PEASE u. TAYLOR, Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 2179; C. 1922. I. 1100). Hier wie dort geht die Red. an der Grenzfläche Cu-CuO vor sich. Vf. zeigen weiter, daß CO_2 in kleinen Mengen die primäre Red. verzögert. Die Ursache ist die Adsorption des CO_2 durch CuO u. infolgedessen die B. dünner Schutzhäute auf der CuO-Oberfläche. Die beobachtete Ausdehnung der Induktionszeit erklären Vf. durch Adsorption des CO_2 an der Cu-CuO-Grenzfläche. Auch Zusätze von O_2 zum CO vom Beginn des Vers. an in kleinen Konz. verzögert die Red. Die Ursache scheint Reoxydation des gebildeten Cu zu sein, die unter Umständen besonders bei niedrigen Temp. zum Stillstand der Red. führen kann. Bei Steigerung der Temp. überwiegt der Anteil der B. von Cu den der Reoxydation, so daß die Red. fortschreitet. Der Reaktionsmechanismus ist durch abwechselnde Red. zu Cu u. Oxydation zu CuO gekennzeichnet. Im Gegensatz zu diesem langsam verlaufenden Prozeß reagiert O_2 , der erst nach eingeleiteter Red. zugelassen wird. momentan. Das bereits gebildete, reduzierte, höchst aktive Cu bewirkt die sofortige Oxydation der auf der Cu-Oberfläche adsorbierten CO-Lager zu CO_2 . Vf. nehmen in Übereinstimmung mit noch unveröffentlichten Verss. betreffend die Einw. von H_2 u. O_2 auf reduziertes Ni zur Deutung der Erscheinungen eine Adsorptionstheorie der Kontaktkatalyse an. Die direkte Rk. des O_2 mit dem adsorbierten oxydablen Gas H_2 entspricht völlig der Oxydation des adsorbierten CO durch O_2 .

Aus stat. Messungen folgern Vf., daß O_2 im System CO über Cu ein „Gift“ ist. Sie unterscheiden „bleibende Gifte“, die chem. mit dem Katalysator unter Reduzierung seiner Aktivität reagieren, u. „zeitweilige Gifte“, deren Wrkg. auf ganz oder teilweis reversible Adsorptionen zurückzuführen sind. O_2 ist ein bleibendes Gift, da der Katalysator Cu durch chem. B. von CuO schnell vermindert wird. Analog ist die bleibende Vergiftung des Fe-Katalysators bei der NH_3 -Synthese durch B. von Fe-Sulfiden in Ggw. von S-Verbb. in den reagierenden Gasen. (Journ. Physical Chem. 27. 623—51. 1923. Princeton [N. J.], Univ.) LINDNER.

W. G. Palmer. *Untersuchung der Oxydation von Kupfer und der Reduktion von Kupferoxyd mit einer neuen Methode.* Vf. hat eine Methode ausgearbeitet, um die Größe der Oxydation des Cu bzw. der Red. des CuO zu bestimmen, die darin bestand, daß der Oxydations- bzw. Reduktionsprozeß einer sehr dünnen (0,001 mm) Cu-Membrane mittels der Änderung der elektr. Leitfähigkeit gemessen wurde. Die Methode kann im allgemeinen auf heterogene Rkk. bei Metallen, die eine im Verhältnis zu ihren Oxyden hohe elektr. Leitfähigkeit besitzen, angewendet werden. — Die experimentellen Ergebnisse werden in Kurven wiedergegeben, bei welchen als Abszisse die Zeit, als Ordinate der Widerstand in Ohm aufgetragen ist. Die Größe v der Oxydation ist durch die Formel $v = -\mu/R^2 \frac{dR}{dt}$ gegeben, wo R den Widerstand bezeichnet u. μ eine Konstante ist. Die Kurven zeigen, daß $\frac{dR}{dt}$ für eine gegebene Temp. konstant ist, daraus folgt: $v = k/R^2$, d. h. $v =$ proportional dem Quadrat der Metallmenge. — Die Größe der Red. ist $\frac{dR}{dt} = k'R - c$, wo k u. c Konstanten sind. — Die CuO-Membrane wird wie in einer früheren Arbeit (vgl. Proc. Royal Soc. London, Serie A. 101. 175; C. 1923. III. 813) an einen Porzellanstab hergestellt u. zu Cu auf 3 Arten reduziert: 1. Der mit CuO überzogene Stab wird bis 250 — 300° in einem CO-Strom erhitzt u. in einem Bad plötzlich auf 150° abgekühlt, 2. vgl. l. c., 3. der Stab wird bei 1 mm Druck für einige Min. auf Rotglut erhitzt, auf 150° oder auf eine andere zur Red. erwünschte Temp. abgekühlt u. CO zugeführt. Das CO muß in jedem Fall luftfrei sein. Alle 3 Methoden führten zu einer Cu-Membrane mit denselben chem. Eigenschaften in bezug auf Oxydation. Das Cu wurde durch NH_3 colorimetr. bestimmt. Durch

auf beiden Enden des Stabes angebrachte Ag-Klammern konnte die Membrane mit dem elektr. Strom verbunden werden. Das Ganze wurde in eine elektr. geheizte Röhre gebracht, welche evakuiert werden konnte, u. mit einem Manometer u. einem reinen, trockenen O_2 enthaltenden Behälter verbunden war. Der Widerstand wurde durch Kalibrierung eines Millivoltmeters im Stromkreis gegen einen bekannten Widerstand gemessen. Der Strom wurde von 2 Thermoelementen aus Kupfer-Konstantan, das eine in sd. Äthylbenzoat, das andere in Eis, geliefert. Ein schwacher Strom wurde verwendet, um Erhitzung des Metalls zu vermeiden u. um den Einfluß des Stromes während der Oxydation auf ein Minimum zu reduzieren. — Die Oxydation wurde 1. allein mit reinem O_2 , 2. mit O_2 in Ggw. von H_2 u. CO_2 , die Red. 1. mit H_2 , 2. mit CO vorgenommen. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 103. 444—61. 1923. Cambridge.) SZEGÖ.

W. Guertler und A. Schulze, *Die elektrische Leitfähigkeit und die chemische Konstitution der Legierungen. II. Das System Wismut-Thallium.* (I. vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 104. 269; C. 1923. III. 894.) Als weiteres Beispiel für die Anwendbarkeit elektr. Leitfähigkeitsmessungen zur Best. des Zustandsdiagrammes von Legierungen, wählen Vff. das System Bi-Tl. Ihre Unterss. — vermittelt zahlreicher Tabellen u. Kurven veranschaulicht — bestätigen u. ergänzen die Ergebnisse von CHIKASHIGÉ (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 51. 328; C. 1907. I. 149). Die Legierungen von der Zus. $BiTl_8$ u. $BiTl_{68}$ sind nicht als Verbb. aufzufassen, dagegen sind Bi_2Tl_8 u. $BiTl_8$ mit großer Wahrscheinlichkeit Verbb. (Ztschr. f. physik. Ch. 106. 1—17. 1923. Charlottenburg, Techn. Hochsch.) ULMANN.

A. C. Egerton und W. B. Lee, *Einige Dichtebestimmungen.* Die Auftriebsmethode zur Best. von DD. wird von Vff. verbessert durch Benutzung von organ. Fll. welche Luftblasenschwierigkeiten u. Feuchtwerden verhindern u. das Gewicht der substituierten Fl. vergrößern. Die D. von metall. Cd u. Pb wurde nach dieser Methode bestimmt, wobei das Metall in zylindr. Form als Senkkörper, ein sehr feiner Al-Draht als Aufhängefaden u. CCl_4 u. besonders Äthylendibromid als Fll. dienten. Letztere wurden durch mehrmalige Dest. sorgfältig gereinigt, ihr F. u. ihre D. mittels Pyknometers zur fünften Decimale genau bestimmt: CCl_4 , Kp_{760} $76,70 \pm 0,1^0$, $D_{15,68}$ 2,188632; $C_2H_4Br_2$, Kp_{760} $136,65 \pm 0,1^0$, $D_{15,67}$ 1,60258. Die Metalle wurden geschmolzen, filtriert u. um sie von den absorbierten Gasen zu befreien im Vakuum längere Zeit erhitzt. Die D. der Metalle ist unabhängig von ihrer Vorgeschichte. D. von Pb war 11,3437 bei 20^0 , Fehler $1/100.000$. Die D. des Uran-Pb würde einem At.-Gew. von 206,26 entsprechen. D.-Bestst. einer kleinen Probe von Cd stimmen bis $1/10.000$ überein: $D_{16,8}$ 8,6435—8,6557. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 103. 487—99. 1923.) SZEGÖ.

A. C. Egerton und W. B. Lee, *Trennung der Isotopen des Zinks.* Die Trennung beruht auf der Theorie von BRÖNSTED u. HEVESY (Philos. Magazine 43. 31; C. 1922. I. 1225) u. von MULLIKEN u. HARKINS (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 37. 1033; C. 1922. IV. 1368; 1923. I. 1073) Bei den Destillationen war die Entfernung von der Oberfläche des Metalls bis zum Kondensierungspunkt 3—4 cm, die mittlere, freie Weglänge $1/15$ dieser Entfernung. Der Vers. wurde mit Hilfe wiederholter Dest. in hohem (0,00001 mm) Vakuum vorgenommen. Als Ausgangsmaterial diente besonders reines, metall. Zn, das Abscheiden bei der Dest. wurde durch Kühlung mit fl. Luft bewirkt. Die erste Reihe von Destillationen ergab einen Rückstand von etwas höherer D., dagegen war die D. des Destillats dieselbe wie vom ursprünglichen Zn. Die zweite Reihe ergab einen Rückstand mit erhöhter D. (ca. 1 zu 3700) u. ein Destillat mit verminderter D. (1 zu 3600). Die D.-Bestst. wurden nach vorst. Ref. vorgenommen, das Mittel von 7 Proben von gewöhnlichem Zn ergab $D_{16,3}$ 7,1400. — Das Ergebnis der Trennung stimmt mit der Beobachtung von DEMPSTER (vgl. ASTON, Isotopes S 148) überein, nämlich, daß die At.-Geww.

der Isotope bis zu 6 Einheiten verschieden sind, doch fällt sie nicht so hoch aus, wie wenn 50% vom Mol.-Gew. 64, u. 50% vom Mol.-Gew. 66—70 vorhanden wären. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 103. 499—515. 1923.) SZEGÖ.

Roscoe G. Dickinson und Linus Pauling, *Die Krystallstruktur des Molybdänits*. Vff. untersuchen MoS_2 nach der Laumethode [senkrecht zu (0001)] u. nach dem Spektralverf. [an den (0001), (10\bar{1}0) u. $11\bar{2}0$]-Flächen]. Das hexagonale Elementarparallelepiped besitzt die Abmessungen $a = 3,15$, $c = 12,30$ Å. mit 2 Molekülen. Die Raumgruppe ist D_{3h}^{2d} oder D_{3d}^{2d} . Die Koordinaten der Atomschwerpunkte sind Mo: $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2})$, $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2})$; S: $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, u)$, $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \bar{u})$, $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2} - u)$, $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2} + u)$. Aus dem Strukturfaktor berechnen Vff. $u = 0,621 \pm 0,004$. Der kürzeste Abstand Mo-S beträgt 2,41 Å., der kürzeste Abstand S-S 3,49 Å. Der erstere stimmt gut mit dem theoret. aus den Bragg'schen Ionenradien berechneten Wert überein, dagegen ist der letztere bedeutend zu hoch. Aus der großen Entfernung der S-Atome voneinander erklärt sich auch die gute Spaltbarkeit des Molybdänits nach der Basisebene. Die pyknometr. gemessene D. beträgt 4,92, welcher Wert gut mit der röntgenograph. berechneten übereinstimmt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1466—71. 1923. Pasadena.) BECKEE.

H. Pélabon, *Über die thermoelektrische Kraft der Legierungen*. (Vgl. Ann. de Physique [9] 13. 169; C. 1920. III. 613.) Es wurde die Abhängigkeit der thermoelektr. Kraft von der Zus. bei festen u. fl. Legierungen gegen Pt bestimmt. Die Thermokräfte der Legierungen, welche ein Eutekticum u. keine Verb. bilden, liegen zwischen den Thermokräften der reinen Metalle, sind aber sehr oft kleiner als die nach der Mischungsregel berechneten Werte, z. B. *Pb-Sb-Legierungen*. Die Thermokraft der *Bi-Sn-Legierungen* erreicht ein Minimum bei der Zus. Bi_4Sn . Thermokraft des Sn = $-517 \cdot 10^{-8}$, des Bi_4Sn = $-3907 \cdot 10^{-8}$, des Bi = $+5240 \cdot 10^{-8}$ Volt bei 150° (+ bedeutet, daß der Strom durch die h. Lötstelle von der Legierung zum Pt fließt). Die *Zn-Bi*-, *Cd-Bi*- u. *Ag-Bi*-verhalten sich wie die *Pb-Sb-Legierungen*. Die Thermokräfte fester Legg., z. B. der *Bi-Sb-Legierungen* liegen immer zwischen den Thermokräften der Komponenten. In den Systemen *Sb-Cu* u. *Sn-Al* liegt das Maximum bei den Verb. $SbCu_3$ u. Sn_3Al_2 . Zn u. Sb bilden die Verb. Sb_2Zn_3 , Maximum bei der Zus. Sb_2Zn_2 . Sn u. Sb bilden 2 Verb., haben aber kein Maximum der Thermokraft. Die Änderungen der Thermokraft einer festen Legierung als Funktion der Zus. geben folglich keinen sicheren Beweis für das Vorhandensein bestimmter Verb. Bei allen fl. Legierungen ändert sich die Thermokraft wenig mit der Zus. u. liegt immer zwischen den Werten ihrer Komponenten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1305—7. 1923.) SAHMEN.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

Friedrich Rinne, *Ansichten zur Krystallstereochemie*. Übersicht über den gegenwärtigen Stand der Stereochemie des krystallisierten Aggregatzustandes. (Naturwissenschaften 11. 806—08. 1923. Leipzig.) BECKER.

Georg O. Wild und R. E. Liesegang, *Über die Farbe des Topases*. Der brasilianische Topas ist farblos, wein- bis rotgelb oder blau. Gelber und blauer kommen nie auf derselben Fundstätte vor, dagegen findet man neben der gelben Varietät öfters eine rosa, die aber durch Einw. von Hitze aus der gelben entstanden ist. Daher verändern gelbe Stücke solcher Fundorte ihre Farbe beim Erhitzen kaum, während solche von Stellen, wo die rosa Farbe nicht auftritt, bei 300° bis 450° einen Farbumschlag nach lila oder rosa zeigen. Vff. fanden diesen Farbumschlag auch bei Erhitzen im Vakuum, glauben daher im Gegensatz zu DOELTER (Handbuch d. Mineralchemie, Bd. II) nicht an einen Einfluß des umgebenden Gases. Die blauen Topase sind farbbeständig, im Gegensatz zum blauen *Beryll* (Aqua-

marin), der bei 500° farblos wird. Auch ultraviolette Strahlen wirken auf blauen Topas nicht ein, während gelber dadurch ausgebleicht wird. Ra-Strahlen färben farblosen Topas hellgelb. Es wurden spektroskop. folgende Krystalle unters.: I. Hellgelb. Enthielt Cr in ganz geringen Spuren. Wurde bei Erhitzen auf 430° farblos. II. Rotgelb. Deutliche Rk. auf Cr. War bei 300° etwas bräunlich, bei 450° schmutzig bräunlich. Der Stein wurde bis auf 450° erhitzt, wurde beim Abkühlen leicht rötlich u. war bei 250° stabil in der Farbe. Bei nochmaligem Erhitzen auf 460° war er farblos, nach der Abkühlung bei 200° etwas rötlicher als nach der ersten Erhitzung. III. Tief rotgelb. Sehr deutliche Rk. auf Cr. Wurde bei 460° farblos, nach Abkühlen auf 200° satt rosa. Neben den Linien des Cr waren sehr schwach die des Fe nachweisbar, Li, Cs, Mn fehlten. Farbloser Topas enthielt weder Cr noch eins der anderen genannten Metalle, blauer Li u. Fe, so daß Fe für diesen als färbende Substanz in Betracht kommt. Auch für Aquamarin kann dies angenommen werden. Daß Mn färbend wirkt, wie HERMANN (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 60. 402. C. 1909. I. 311) annimmt, ist ausgeschlossen, da es in keinem Topas gefunden wurde. Auch im *Amethyst* ist es nicht das färbende Prinzip. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1923. 385—87.) HEETER.

F. Rinne und Willy Krüger, *Studien über chemische Wirkungen an Krystallen. 6. Ätz- und Lösungserscheinungen an Aragonit.* (5. vgl. Rinne u. Lorenz, Ber. Sächs. Ges. Wiss., Math.-phys. Kl. 73. 249; C. 1922. I. 928.) Material von Horstschitz bei Bilin (Böhmen). Ätzmittel verd. HCl (1 : 3) mit D. 1,12, bei Zimmertemp. Ätzung u. Lösungsverss. an Krystallkugeln ergaben, daß der Lösungskörper rhomb. bipyramidale Gestalt hat. (Ber. Sächs. Ges. Wiss., Math.-phys. Kl. 74. 253 bis 268. 1922.) SPANGENBERG.

F. Rinne und Hildegard Mielke, *Studien über chemische Wirkungen an Krystallen. 7. Ätz- und Lösungserscheinungen am Magnetit.* (6. vgl. vorst. Ref.) Material aus dem Zillertal, aus dem Ural u. von Moriah Mine, Essex Co., Amerika u. von Kosoibrod, Ural. Ätzmittel konz. HCl (D. = 1,21) auf dem Wasserbad bei 80—90°; bei den Verss. an Kugeln Zimmertemp. — Es zeigt sich Zugehörigkeit zur hexakisoktaedrischen Klasse. Als Lösungskörper bildet sich aus Kugeln ein verrundeter Würfel. (Ber. Sächs. Ges. Wiss., Math.-phys. Kl. 74. 319—29. 1922.) SPANGENBERG.

Shimmatsu Ichikawa, *Untersuchungen über Ätzfiguren japanischer Mineralien.* Vf. beschreibt sehr ausführlich die Form natürlicher Ätzfiguren auf Topaskrystallen von verschiedenen Fundorten in Japan. — Er glaubt eine Analogie zwischen Ätzfiguren u. gewissen opt. Erscheinungen feststellen zu können. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [5] 6. 53—72. 137—56. 1923.) SPANGENBERG.

N. L. Bowen, *Die Entstehung des Meliliths.* Eine Auseinandersetzung mit K. H. Scheumann (Abh. K. sächs. Ges. d. Wiss. 32. 607 [1913]) über die Entstehungsweise dieses Minerals. (Journ. Washington Acad. of Sciences 13. 1—4. 1923.) HEIDE.

G. Linck, *Über den Pandermit von Sultan Tschair in Kleinasien.* Die Oberfläche der Knollen hat oft typ. Brombeergestalt. — D. des pulverisierten Pandermits = 2,433. Härte des derben Materials = 3; Bruch: splitterig. Beim Liegen an der Luft oder Hinzutreten von Feuchtigkeit wird der Pandermit unter B. von Kalkspat zers. Krystallsystem: monoklin, $a : b = 0,555 : 1$, $\beta = 70^\circ$ ca. Auf Grund der im Original gegebenen neuen Analysen entscheidet sich Vf. für die Formel von SILLIMAN: $\text{Ca}_2\text{B}_4\text{O}_{10} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. — Vf. äußert sich dann noch über die Entstehung der Pandermitvorkommen. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1923. 193—200.) HEIDE.

Schlüter, *Das Pandermitvorkommen von Sultan Tschair (westl. Kleinasien).* (Vgl. vorst. Ref.) Das Pandermitlager von 0,20—6 m Mächtigkeit tritt in einem Trümmergipslager auf, das im wesentlichen aus Bruch- u. Rollstücken von Gips,

Kalk, Andesit, Trachyt, Lignit u. Pandemit besteht. Als Bildungsweise nimmt Vf. die thermale an. (Kali 16. 190—96. 1922.) HEIDE.

L. Tokody, *Neue Beiträge zur Kenntnis der kristallographischen und optischen Eigenschaften des Fassaits von Hodrusbánya*. Im Kohutovatal zu Hodrusbánya (Ungarn) kommt massiger Fassait vor, in dessen Drusenhöhlen sich im allgemeinen kleine (1—5 mm), lichtgrüne oder dunkelgrüne Krystalle finden, deren opt. u. kristallograph. Eigenschaften angegeben werden. (Ztschr. f. Kristallogr. 57. 378 bis 386. 1923.) HEIDE.

Viktor Zsivny, *Die chemische Zusammensetzung des Fassaits von Hodrusbánya (Comitat Hont)*. (Vgl. vorst. Ref.) Das Analysenmaterial wurde sorgfältig u. Mk. ausgesucht. D.^{20,0} 3,308. Die Analyse ergab in Prozenten: SiO₂ 48,56; TiO₂ 0,57; Al₂O₃ 9,06; Fe₂O₃ 1,68; FeO 0,36; MnO Spur; MgO 14,89; CaO 25,16; Na₂O 0,09; K₂O 0,04; H₂O 0,23; zusammen 100,69. — Die Differenzen der nach der Cesáro-Jamboninischen Hypothese berechneten Werte der chem. Zus. (vgl. Original) mit den aus der Analyse gefundenen sind geringer als die der nach der Tschermak'schen Hypothese ermittelten. (Ztschr. f. Kristallogr. 57. 387—93. 1923.) HEIDE.

E. A. Thompson und A. Sadler, *Canadische Bentonite. Chemische und physikalische Kennzeichen*. (Vgl. Bull. Imperial Inst. Lond. 20. 344; Chem. Trade Journ. 77. 731; C. 1923. I. 1350.) 8 lufttrockene Proben von verschiedenen weit voneinander entfernten Fundstellen enthielten (%): W. bei 105° 3,92—11,91; W. über 105° 3,24—4,92; SiO₂ 53,90—69,70; FeO 0,12—0,43; Fe₂O₃ 1,79—4,10; Al₂O₃ 11,84—19,92; CaO 0,46—2,84; MgO 1,75—3,61; TiO₂ 0,11—0,65; P₂O₅ 0,014—0,17; Na₂O 0,48—2,72; K₂O 0,14—0,46; SO₃ 3-mal 0, 0,005—0,61; S 4-mal 0, 0,008 bis 0,04; CO₂ 0,02—0,73; Cl Spur; C 0,03—0,53. Die Wasserabsorption eines Grammes Ton betrug nach 24-stdg. Berührung von Ton u. W. bei 5 Proben 1,53—4,95 g W.; die D. von bei 105° 2 Stdn. getrocknetem, feingemahlenem Tone (100 Maschen) lag bei 2,44—2,78 (5 Proben) u. bei denselben Proben F. bei 1150 bis 1430°. Eine feste Beziehung zwischen den kolloidalen Eigenschaften u. dem gebundenen W. besteht nicht. (Chem. Trade Journ. 73. 96. 1923.) RÜHLE.

J. Samojloff, *Paläophysiologie (Paläobiochemie) und ihre geologische Bedeutung*. Vf. geht aus von dem von ihm u. seinen Mitarbeitern bei der Unters. der russ. Phosphoritlagerstätten im ganzen nordöstlichen bis südöstlichen Rußland in Tonen des Oxford-Kimmeridge fast horizontbeständig gefundenen BaSO₄. Im Zusammenhang mit dem festgestellten V. von Schwerspatknollen am heutigen Meeresboden verweist Vf. auf neuere Arbeiten, durch die in einer Gruppe von Rhizopoden (Xenophyophora) besonders geartete „Granellen“ aufgefunden worden sind, die merkwürdigerweise aus BaSO₄ mit wenig beigemengtem CaSO₄ bestehen. Vf. hält danach einen neuen Baryt-Lagerstättentypus für die obigen VV. für wahrscheinlich, nämlich Baryt, entstanden aus einer Anhäufung von Resten einer Art von Meeresorganismen, die zu der Gruppe der Xenophyophora gehören. — Für Cölestinschichten ähnlicher Art glaubt Vf. ebenfalls analoge biochem. Herkunft ableiten zu können. (Ztschr. Dtsch. Geol. Ges. 74. B. 227—44. 1922.) SPANGENBERG.

H. Schneiderhöhn, *Entmischungerscheinungen innerhalb von Erzmischkrystallen und ihre Bedeutung für Lagerstättenkunde und Aufbereitung*. Nach Betrachtung der Ursachen der Entmischungs- oder Umstehungserscheinungen u. anderen einleitenden Mitteilungen wird eine Zusammenfassung der theoret. möglichen Fälle von Entmischungen in binären Mischkrystallen gegeben u. erörtert, wie u. welche Arten von typ. Entmischungsstrukturen in anisotropen Phasen entstehen. Die bekannten Entmischungen in metallurg. wichtigen Stoffen u. natürlich entstandenen Nichterzen, von denen eine Reihe von Beispielen angeführt wird, stellen größtenteils echte Entmischungen dar; bei andern sind wohl nachträglich intermediäre Rkk. eingetreten. Aus seinen eigenen Beobachtungen bespricht Vf. (mit Mikrophotographien)

einige Entmischungen, die durch Löslichkeitsverminderung oder durch Umwandlungen von Erzmischkrystallen (meist sulfidischen) hervorgerufen wurden, u. zwar Segregate von *Kupferkies* in *Zinkblende*, von *Zinnkies* in *Zinkblende*, von *Kupferkies* u. *Zinkblende* in *Zinnkies*, von *Silberglanz*, *Silberfahlerz* u. *Rotgiltigerz* in *Bleiglianz*, die den primären Ag-Gehalt des Bleiglianzes ergeben, von *Silbererzen* in *Zinkblende*, von *Kupferindig* in *Kupferglanz*, von *Kupferkies* in *Bunkupferkies*, von *Penitlandit* in *Magnetkies* nach der auch sonst häufigen gröbern Entmischung von Sulfid-silicaten im fl. Zustande. Kurz werden zweifelhafte Verwachsungen sulfidischer Erze besprochen u. Beobachtungen über Entmischungsstrukturen in oxydischen Erzen (Segregate von *Ilmenit* oder *Ilmenit* u. *Spinell* in *Magnetit*, von *Eisenglanz* in *Ilmenit*) mitgeteilt. (Metall u. Erz 19. 501—8. 517—26. 1923. Gießen, Univ.)

PETERS.

Maximilian Weber, *Zur Umkehrung der pleochroitischen Höfe*. (Vgl. JOLY, Proc. Royal Soc. London Serie A. 102. 682; C. 1923. III. 897.) Es wird ein Cordieritgneis aus Bodenmais abgebildet u. beschrieben, der Zirkon teils in Biotit, teils in Cordierit eingebettet enthält. Um den Zirkon herum befindet sich ein pleochroit. Hof, der im Biotit in entsprechender Stellung ganz dunkel mit unscharfem Rande nach außen ist; im Cordierit dagegen ist um den Zirkonkerne zunächst keine Änderung bemerkbar, erst am Rande tritt Gelbfärbung ein. Unter Berücksichtigung der Literatur seit 1907 (siehe Original) wird wahrscheinlich gemacht, daß die Erscheinung mit der experimentell festgestellten verschiedenen Reaktionsfähigkeit der Mineralien zusammenhängt, so daß in dem einen schon das Spätstadium der Umkehrung der pleochroit. Höfe eingetreten ist, während die aus der gleichen radioakt. Quelle gespeisten Höfe anderer Mineralien noch die frühere vollständige Scheibenform zeigen. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1923. 388—92.)

HERTER.

F. E. Calkins, *Entstehung von Kupferlagerstätten*. Primär sind die Lagerstätten entstanden 1. durch Eindringen u. Überströmen von bas.-feuerf. Gestein, welches Cu in winzigen Mengen enthielt, 2. als Absonderung im Innern von eingedrungenem feuerf. Gestein, u. 3. durch gasförmige oder wss.-fl. Emanationen von bedeutend tiefer lagernden Massen. Diese Lagerstätten sind vielfach sekundär durch Erosion, Auflösen teils in gleicher Form, teils in anderer Zus. an anderen Stellen wieder abgelagert oder auch durch Kontaktmetamorphose, Druck u. Hitze in andere Verb. übergeführt worden. Mächtigkeit u. Qualität sind abhängig von den Absonderungsflächen, Gangspalten u. Schlüzen, die als Kanäle für die Lsgg. u. Ablagerungen dienen; auch der Charakter der Gesteine hat großen Einfluß ausgeübt. Die Teufe der B. beträgt wahrscheinlich ca. 1 Meile, schwankt aber zwischen 1000 bis 10000 Fuß. Zum Schluß wird noch das Aufsuchen von neuen Lagerstätten besprochen. (Mining and Metall 4. 507—12. 1923. Globe, Ariz.)

E. Seidl, *Die geologischen Gesetzmäßigkeiten, welche im Hessisch-Thüringischen (Werra-Fulda)-Gebiet für den Zechstein-Kalialzbergbau maßgebend sein müssen. Über Umformung verschieden-plastischer Schichten durch Translokation und Dislokation in Verbindung mit „tektonisch-plastischer Differentiation“*. Auf Grund seiner Unterss. kommt Vf. zu folgenden Ergebnissen: Die einst aus dem Zechsteinmeer sedimentierte Schichtenfolge der Salzlagerstätte ähnelte dem Staßfurter Normalprofil; wesentliche Abtragungen u. Umlagerungen vor der Buntsandsteinzeit haben nicht stattgefunden. Die Salzlagerstätte u. die sie unter- u. überlagernden spröden Gebirgsschichten sind jedoch durch tekton. Einflüsse in Verb. mit Salz- u. Magmaauftrieb u. durch Lösungsumsatz ganz erheblich umgeformt worden. — Die äußere Form der Lagerstätte richtet sich nach bestimmten Regeln der Tektonik, des Salz- u. Magmaflusses. Die Qualität bestimmt sich durch Lösungsumsatz, der letzthin vom Grundwasserhorizont ausgeht. (Kali 17. 17—26. 69—77. 84—93. 1923.)

HEIDE.

B. Nelson, Die festen Bitumen von Leyte. In der Provinz Leyte kommen *reines festes Bitumen* u. mit *Bitumen durchtränktes Gestein* vor, ersteres nur in geringer Menge, letzteres in großer, gewerbliche Verwertung ermöglichender Menge. Das reine Bitumen hat das Aussehen dunkelbrauner Steine, ist von beträchtlicher Härte u. Sprödigkeit, von muschligem Bruch, läßt sich aber nicht pulvern. Seine Kennzahlen sind: F. 61,5°, D.₂₀ 0,978, Dehnbarkeit 0, Durchdringbarkeit 2 Grade, l. in Äthylacetat (Paraffine) 81,5—90,5%, darin unl. (Asphalt) 7,9—14,5%, Asche 0,5—2,8%, flüchtige Stoffe bei 265° 1,15%, C 8,76—9,99%. Danach ist dieses reine Bitumen im wesentlichen als Mineralwachs anzusprechen; es ist ähnlich dem Ozokerit, Montanwachs, Hatchettit u. Scheererit, von denen es sich aber durch seinen geringen Gehalt an harten, in Bzn. l. Asphaltstoffen unterscheidet, weshalb es Vf. als *Leyteit* bezeichnet. Das bituminöse Gestein ist dunkelbraun, fast schwarz. Es enthält etwa 10% Bitumen, das sich von dem rein vorkommenden Bitumen u. a. durch einen erheblich höheren Gehalt an Asphaltstoffen (bei 2 Proben 22,28 u. 28,73% unterscheidet; außerdem ist dieses Bitumen halbflüssig u. enthält 11,04% C; die Zähigkeit des Bitumens ist auf die gleiche Eigenschaft des Paraffinanteils zurückzuführen, der Asphaltanteil ist in jeder Weise dem des Leyteits ähnlich. Der Träger des Bitumens in dem bituminösen Gesteine ist hauptsächlich Kalkstein; das Gestein ist ein geeignetes Pflastermaterial, sowohl in der ursprünglichen Zus. als auch nach Zusatz von Füllstoffen oder Flußmitteln. (Philippine Journ. of Science 22. 617—28. 1923. Manila.) RÜHLE.

W. Petrascheck, Die Beschaffenheit der Kohle in den Lunzer Schichten. In Entstehung, Lagerungsverhältnissen u. chem. Zus. sind die sog. *Rußkohlen* u. Kohlen der *Lunzer Schichten* sehr verschieden voneinander. Die *Rußkohle* ist durch unterirdische Verwitterung gebildet, hervorgerufen durch die hydrograph. Verhältnisse des Karstes. Sie enthält 20—30% H₂O u. 25% Asche mehr als die unveränderte Kohle. Die *Lunzer Kohle* verdankt ihre B. dem Gebirgsdruck, hat aber ihre Eigenschaften einer Fettkohle behalten, wenn sie auch noch so mulmig ist. Der Wassergehalt ist n. u. steigt der Aschegehalt nur dann, wenn bei der Förderung die Kohle nicht genügend ausgelesen ist. Ferner zeigt sie einen bemerkenswerten hohen Gehalt an Gasen, was bei den *Rußkohlen* nicht der Fall ist. (Montan. Rundsch. 15. 175—76. 1923. Leoben.) FRANCKENSTEIN.

William C. Reynolds, Gewittersturm und Ozon. Vf. untersucht die Menge NO₂ u. O₃ in Luft vor, während u. nach einem Gewitter in London u. Upminster. Während der NO₂-Gehalt immer der gleiche blieb, nahm die O₃-Menge nach dem Gewitter um das 2- bis 7-fache zu. (Nature 112. 396—97. 1923. Upminster, Essex.) BECKER.

A. Lacroix, Die Zusammensetzung des 1914 bei Saint-Sauveur (Haute-Garonne) niedergefallenen Meteoriten. Der Stein unterscheidet sich von den meisten anderen Meteoriten durch seine sehr feinkörnige Struktur, seinen hohen Gehalt an Troilit u. das fast völlige Fehlen von Ni. Dagegen ist sein Gehalt an Nickeleisen ziemlich hoch. Er ist sehr arm an Chondren, unter den Silicaten überwiegt Mg-Enstatit. D. 366. Aus der Analyse des in Säure l. u. unl. Teiles ergibt sich die Zus. nach untenstehender Tabelle. Der Feldspat, der arm an Anorthit ist, liegt geschmolzen

| | | | | | | | | |
|-----------|----------------------------------|--|------------------------------------|----------|----|--------------------------|---------|---------------------------|
| Feldspate | { | Si ₂ O ₃ AlK 1,11 | } 13,38 | Pyroxene | { | SiO ₃ Ca 0,35 | } 41,25 | |
| | | Si ₂ O ₃ AlNa 8,38 | | | | | | SiO ₃ Mg 40,50 |
| | | Si ₂ O ₃ AlCa 3,89 | | | | | | SiO ₃ Fe 0,40 |
| Peridot | SiO ₃ Mg ₂ | 1,40 | FeS | 14,26 | Fe | 25,70 | Mn | 0,05 |
| Apatit | | 0,34 | CaS | 1,15 | Ni | 1,62 | Ti | — |
| Graphit | | 0,10 | FeS·Cr ₂ S ₃ | 0,22 | Co | 0,12 | | |

in einer dem Maskelynit ähnlichen Form vor. Bemerkenswert ist, daß zum ersten

Mal in einem Meteoriten $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ kristallisiert gefunden wurde. (C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 561—65. 1923.)
HERTER.

D. Organische Chemie.

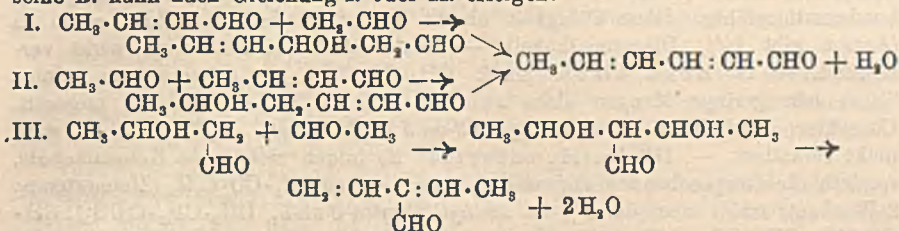
Felix Kaufler, *Über die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Trichloräthylen*. Unter der Wrkg. von AlCl_3 kondensieren sich 2 Mol. Trichloräthylen, wobei 2 stellungsisomere Prodd. zu erwarten sind: $\text{CHCl} : \text{CCl} - \text{CCl} : \text{CCl}_2$ u. $\text{CCl}_2 : \text{CH} - \text{CCl} : \text{CCl}_2$. (Das erstere ist in 2 stereoisomeren Formen möglich.) Der Vers. scheint dem zu entsprechen. Die Prodd. sind verschieden von den von NICODEMUS (Journ. f. prakt. Ch. [2] 83. 319) u. ZINCKE u. KÜSTER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26. 213 [1893]) beschriebenen Verb. gleicher Zus. — 500 g Trichloräthylen werden mit 22 g AlCl_3 sehr langsam zum Kochen erhitzt (merkliche HCl -Entw. bei 40°), das Kochen 15 Stdn. fortgesetzt. Durch wiederholte Dest. des Robprod. wird ein Prod. der Zus. C_4HCl_5 vom Kp._{760} $85-91^\circ$, D.^{16} 1,626 erhalten, das unter 720 mm in 2 Fraktionen zerlegbar ist: $193-198^\circ$, D.^{16} 1, 622 (ca. $\frac{2}{3}$) u. $198-200^\circ$, D.^{16} 1,634 (ca. $\frac{1}{3}$). Sie sind gegen O_2 bis 100° widerstandsfähig, werden von Zn nicht reduziert, von Cl_2 in Ggw. von S oder J bei 60° kaum angegriffen, in Ggw. von sublimiertem FeCl_3 bei 110° in 10 Stdn. hauptsächlich in $\text{CCl}_2 \cdot \text{CCl}_2$ übergeführt. (LIEBIGS Ann. 433. 48—51. 1923.)
LINDENBAUM.

Pastureau und H. Bernard, *Über Tetramethylglycerin*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 327; C. 1923. III. 1394.) Das von Vff. (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 1555; C. 1923. I. 817) dargestellte Tetramethylchlorhydrin liefert durch Verseifen mit überschüssiger sd. K_2CO_3 -Lsg. ($\frac{1}{2}$ Stde.), Eindampfen u. Extrahieren mit A. das *Tetramethylglycerin*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$. Ausbeute ca. 60%. Nadeln aus Ä. + A., $\text{F. } 99^\circ$ (korr.), sll. in W., A., fast unl. in Ä., PAE. Mit Bromwasser oxydiert, dann nach DENIGÈS mit Codein u. H_2SO_4 behandelt, gibt die Verb. eine gelbe, rot fluoreszierende, unter denselben Bedingungen mit Resorcin eine kirschrote fluoreszierende Lsg. Mit festem KOH in absol. Ä. bildet sich wahrscheinlich das *Tetramethylglycid*, campherartig riechende Fl., die mit sehr verd. H_2SO_4 quantitativ das Tetramethylglycerin zurückliefert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1400—2. 1923.)
LINDENBAUM.

H. Mark und K. Weissenberg, *Über die Struktur des Pentaerythrits und eine graphische Auswertung von Schichtliniendiagrammen*. Vff. nehmen vom ditetragonalen pyramidalen Pentaerythrit Drehdiagramme nach der [001]-, [100]-, [110]- u. [111]-Richtung auf u. bestimmen die Röntgenperioden in diesen Richtungen mit Hilfe eines graph. Auswertungsverf. Das Elementarparallelepiped ist raumzentriert u. enthält 2 Moleküle. Die von den Vff. angegebene Raumgruppe ist C_{4v}^2 , $a = 6,16$, $c = 8,76 \text{ \AA}$. Die Molekülsymmetrie ist C_{4v} . Die vier CH_2OH -Gruppen sind strukturell gleichwertig. (Ztschr. f. Physik. 17. 301—15. 1923. Berlin-Dahlem. Kaiser WILHELM-Inst. f. Faserstoffchemie.)
BECKER.

S. Zeisel und M. Neuwirth, *Über α -Vinylcrotonaldehyd und vermutlichen Sorbinaldehyd aus Athanal*. ZEISEL u. v. BITTÓ (Monatshefte f. Chemie 29. 591; C. 1908. II. 1017) haben aus den durch Einw. von Na-Acetat auf Acetaldehyd entstehenden Kondensationsprodd. 2 isomere doppelt ungesätt. Aldehyde $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}$ isoliert. Bei Wiederholung der Verss. haben Vff. die ungefähren Kpp._{17} $54-58^\circ$ u. $66-78^\circ$ festgestellt; von dem höher sd. Prod. bildet sich doppelt so viel als von dem anderen. Da eine völlige Trennung durch Fraktionierung Schwierigkeiten machte, wurde das Gemisch mit Fe (Blumendraht) u. 50%ig. Essigsäure (+ etwas Ni-Acetat) hydriert u. dabei Diäthylacetaldehyd u. n-Hexylalkohol erhalten. Letzterer entstammt zweifellos dem höher sd. Aldehyd; bei ersterem wird offenbar infolge ster. Hinderung die Aldehydstufe nicht überschritten. Der dem Hexanol ent-

sprechende Aldehyd ist also ein *Hexadienal* — ob Sorbinaldehyd oder ein durch Verschiebung der Doppelbindung entstandenes Isomere, bleibt dahingestellt —, u. seine B. kann nach Gleichung I. oder II. erfolgen:



(I.) ist der wahrscheinlichere Weg, da das CH_3 des Acetaldehyds reaktionsfähiger sein dürfte als das des Crotonaldehyds. Letzterer kann vielleicht auch erst in Aldol übergehen, was den weiteren Verlauf der Rk. jedoch nicht ändert. Das Hexadienal ist möglicherweise ident. mit den von KÉULÉ (LIEBIGS Ann. 162. 105), sowie von SABATIER u. GAUDION (C. r. d. l'Acad. des sciences 166. 632; C. 1918. II. 109) beschriebenen Prodd. — Die B. des dem Diäthylacetaldehyd entsprechenden Aldehyds mit verzweigter Kette erklären Vff. nach Gleichung III. unter Anwendung der Liebigschen Regel auch auf das Aldol. Danach würde ein α -Vinylcrotonaldehyd (*3-Methylpentadien-2,4*) entstehen. — Die größere Ausbeute an Hexadienal erklärt sich vielleicht aus seiner Bildungsmöglichkeit auf verschiedenen Wegen. — Hinsichtlich des Arbeitsverf. muß auf das Original verwiesen werden. Der sehr oxydable Diäthylacetaldehyd wurde durch Überführung in Diäthylessigsäure, deren Ester u. Amid identifiziert, der n-Hexylalkohol als Acetat abgeschieden u. zu n-Capronsäure oxydiert. (LIEBIGS Ann. 433. 121—38. 1923. Wien.) LINDENB.

P. von Romburgh, *Über einige Derivate von s. Dichloraceton. Semicarbazon des s. Dichloracetons, C₄H₆ON₂Cl₂*, feine farblose Krystalle, F. 120°, sehr empfindlich gegen Hitze (Vorsicht bei Umkrystallisieren aus W. oder Bzl.), auch bei längerem Stehen in Lsg. — *Dibenzoessäureester des Dioxyacetons, C₁₇H₁₄O₆*, durch Erhitzen von Dichloraceton mit K-Benzozat u. A. unter Rückfluß. Lange Nadeln (aus A.), unl. in W. u. Na₂CO₃-Lg.; reduziert Fehlingsche Lsg. in der Wärme, weniger leicht als Acetolbenzoat. — Durch Einw. von Na in Bzl. oder Xylol oder von Zn-Staub in A. auf s. Dichloraceton konnten bisher die erwarteten Prodd., *Cyclopropanon* oder *p-Cyclohexandion*, nicht gewonnen werden. Zn u. Eg. liefern nicht, wie bei Dijodaceton (vgl. VÖLKER, A. 192. 97), Aceton, sondern ein brennbares Gas, aus dem sich bei -80° eine geringe Menge Cl-freie Fl. absetzte; diese lieferte ein Semicarbazon, F. 156°, von nahezu dem für das Deriv. des Cyclopropanons berechneten Cl-Gehalt. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 31. 655—56. 1922. Utrecht, Univ.) SPIEGEL.

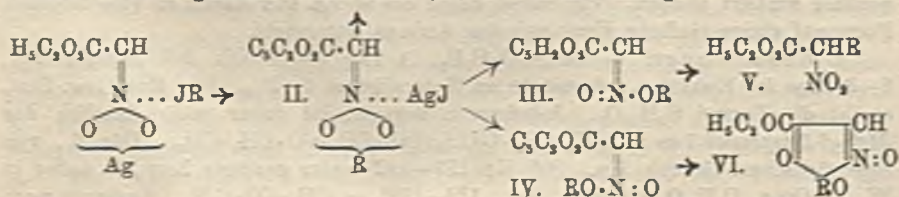
Adolf Franke und Theodor Köhler, *Über das Verhalten einiger Homologen des Acetons gegen alkalische Kondensationsmittel*. Die der Aldolkondensation der aliph. Aldehyde entsprechende Vereinigung zweier Mol. Keton zu einem Ketonalkohol, die als „Ketolkondensation“ zu bezeichnen wäre, ist nur beim Aceton selbst genauer studiert worden. Vff. haben daher die Wrkg. von Alkali in verschiedener Form auf einige einfache Homologe des Acetons untersucht.

I. Konz. Lauge. — $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. 1 Tag mit NaOH bei Zimmertemp., 2—3 Tage im Eiskasten. Ausbeute an Ketonalkohol 1—2%. Die Mol.-Gew.-Best. ergibt die Formel C₈H₁₆O₃. Jodoformrk. negativ, ist daher wahrscheinlich das *Methyl-3-heptanol-3-on-5*, CH₃ · CH₂ · C(CH₃)OH · CH₂ · CO · CH₂ · CH₂. Dünfl., von eigentümlichem Geruch, Kp.₁₂ 80°, Kp. 187—192° unter geringer Zers., ll. außer in W. — *Oxim*, C₈H₁₇O₃N, dickfl., Kp.₁₀ 130—138°. — $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_3\text{H}_7$. Ausbeute noch

geringer. Das neue Prod. wird aufgefaßt als *Methyl-4-nonanol-4-on-6*, $\text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{CH}_3$. Dünfl., Kp.₁₀ 95–100°. — $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ gibt kein Kondensationsprod. Scheinbar sind nur Ketone mit der Gruppe $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}$ -kondensationsfähig. Diese Fähigkeit nimmt mit steigendem Mol.-Gew. rasch ab (Aceton gibt 14% Diacetonalkohol). — Konz. KOH bei Siedetemp. wirkt verharzend. — II. Konz. alkob. Kali. $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ gibt (Zimmertemp., einige Tage) sehr geringe Mengen eines zwischen 175 u. 184° sd. Öls von ungesätt. Charakter, anscheinend *Methyl-3-hepten-3-on-5* (vgl. unten). $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ wird nicht verändert. — III. Natriumäthylat. Es bilden sich keine Ketonalkohole, sondern die entsprechenden ungesätt. Ketone. — Aus $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ (Zimmertemp., 3 Wochen) erhält man ca. 5% an *Methyl-3-hepten-3-on-5*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$. Kp. 167–168°, ll., von minzenartigem Geruch. Addiert Br_2 , gibt nicht die Jodoformrk. — Oxim, $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{ON}$. Dickfl., Kp.₁₀ 103–104°. — $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ liefert analog ca. 10% an *Methyl-4-nonen-4-on-6*, $\text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$. Kp. 198–204°, von charakterist. Geruch. Addiert Br_2 u. geht dann unter Verlust von HBr wie verschiedene andere ungesätt. Ketone in ein blaues Öl über. — Oxim, $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{ON}$. Dickfl., Kp.₁₀ 120–122°. — Aus $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ konnte ein ungesätt. Keton in reiner Form nicht gewonnen werden.

Anschließend wurde die Kondensation von $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ mit Aldehyden untersucht. — Mit $\text{CH}_3 \cdot \text{CHO}$ u. verd. Lauge (Zimmertemp., einige Tage) bildet sich neben viel Aldehydharz in sehr geringer Menge ein Prod., in dem wahrscheinlich das *Methyl-3-heptanol-2-on-4*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$, vorliegt. Kp.₁₀ 84–85°. — Mit Isobutyraldehyd entsteht mittels 10%ig. NaOH (Zimmertemp., 1 Woche) oder — mit besserer Ausbeute u. reiner — mittels 10%ig. alkoh. Kalis (Eiskühlung, 2–3 Tage) das *Dimethyl-2,4-heptanol-3-on-5*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$. Kp.₁₆ 95–96°. — *Dimethyl-2,4-hepten-3-on-5*, $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}$. Aus der vorigen Verb. mit wasserfreier Oxalsäure (Wasserbad u. Dampfdest. Kp.₁₆ 66–69°, Kp. 178–183° (Zers.), von angenehmem Geruch. — Oxim, $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{ON}$. Aus A, F. 83°, Kp.₁₆ 112°. Gibt mit CH_3COCl u. NaOH ein Acetat, $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}$, Kp.₁₅ 125–127°. (LIEBIGS Ann. 433. 314–26. 1923. Wien.) LINDENB.

Wilhelm Steinkopf, *Zur Kenntnis aliphatischer Nitrokörper*. XIV. Über die Darstellung von Nitroessigestern und die Alkylierung ihrer Silbersalze. (XIII vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 98; C. 1913. II. 697.) Nitroessigsäure läßt sich sowohl mit HCl als auch H_2SO_4 + Alkoholen direkt esterifizieren. Einw. von CH_3J auf Nitroessigestersilber bei –20° ergab Lsg. des Salzes mit brauner Farbe, nach kurzer Zeit fand Trübung u. Ausfällung von AgJ statt. Bei –60° zunächst keine Rk., bei langsamem Erwärmen ging das Salz farblos in Lsg., die sich späterhin braun färbte, dann trüb wurde u. AgJ abschied. Aus der Rk.-Fl. wurde mit NH_4OH das Ammonsalz des α -Nitropropionsäureesters erhalten u. als Hauptprod. *aci-Nitroessigestermethylether*, $\text{H}_2\text{C}_2\text{OOC} \cdot \text{CH} = \text{NOOCH}_3$. Mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ entsteht analog das NH_4 -Salz des α -Nitrobuttersäureesters u. *aci-Nitroessigesteräthylether*. Die Äther sind beständige, destillierbare Prodd. Die Farb-, bezw. Lösungserscheinungen bei den tiefen Temp. erklärt Vf. damit, daß sich zunächst eine Komplexverb. bildet (I). Für einen kurzen Augenblick wird dann (II) entstehen. Infolge koordinativer An-



lagerung von AgJ an N wird das an der aci-Nitrogruppe sitzende C-Atom infolge der stärkeren Valenzbeanspruchung des N Restaffinität aufweisen, d. h. die braune Farbe entsteht durch Halochromie. Aus II. können die beiden Verbb. III. u. IV. entatehen. III. lagert sich in V. (Homologes des Nitroessigesters) um, während aus IV. der stabile aci-Nitroäther VI. entateht.

Kondensation von Nitroessigestern mit Aldehyden bei Ggw. von Aminen fand nicht statt. — Einw. von $HgCl_2$ auf verschiedene Nitroessigsäureester führte zu den unten beschriebenen *Mercuri-aci-nitroessigesteranhydriden*. Abweichende Prodd. wurden erhalten aus $HgCl_2$ u. nitroessigsäurem K, bezw. NH_4 .

Versuche (gemeinsam mit Erling Aalberg Haugen und Arnold Schkade). *Nitroessigsäureäthylester*, $C_4H_7O_4N$, Kp.₃₁ 102–107°; Robeater gereinigt durch Waschen mit Na_2CO_3 , beim Waschen nur mit W. bilden sich geringe Mengen *Chloroximidessigester*, F. 79,5°. — Ammonsalz des Nitroesters, $C_4H_{10}O_4N_2$, aus mit NH_3 gesätt. A. Nadeln, F. 124°. Silbersalz aus reinem Ammonsalz färbt sich erst nach Wochen rosa. Färbt sich bei 40° dunkel, bei 117–119° Zers. — *Nitroessigsäuremethylester*, $C_3H_5O_4N$, Kp.₃₁ 106–110°. — *Nitroessigsäurepropylester*, $C_5H_9O_4N$, Kp.₁₅ 105°. — *Nitroessigsäure-i-propylester*, $C_5H_9O_4N$, Kp.₁₁ 92,2–93,2°, Ammonsalz, $C_5H_{12}O_4N_2$, weiß, F. 107–109°. — *Nitroessigsäure-i-butylester*, $C_6H_{11}O_4N$, Kp.₁₅ 111,5 bis 112,5°, Ammonsalz, $C_6H_{14}O_4N_2$, F. 110–112°. — *Nitroessigsäure-i-amylester*, $C_7H_{13}O_4N$, Kp.₁₅ 122–123°; Ammonsalz weiß, F. 112–115°.

Mit Theodor Höpner und Berta Nowy. Eintragen des Ag-Salzes des Nitroessigsäureäthylesters in CH_2J bei 0° oder tieferer Temp., Aufnehmen mit \bar{A} , Einleiten von NH_3 nach Entfernen des AgJ bildet α -Nitropropionsäureesterammoniak, $C_3H_7O_4N_2$, F. 119–120°. Ammoniakal. Mutterlange hiervon bewirkt nach einigen Stdn. Jucken auf der Haut, bei längerer Einw. entstehen Brandblasen. Aus äth. Lsg. wurde gelbliches Öl erhalten: *aci-Nitroessigester-methyläther*, $C_3H_7O_4N$, Kp.₂₅ 84°, farblos, teilweise Zers. Behandeln der alkoh. Lsg. mit NH_3 gab helgelbes Ammonsalz, Zers. bei 89–90°, gibt dauernd NH_3 ab. — *Isonitroessigsäure*, $C_3H_5O_4N$, aus dem aci-Äther mit konz. HCl; aus trockenem \bar{A} mit Lg. gefällt Nadeln, F. 133–139°. — α -Nitrobuttersäureesterammoniak, $C_4H_7O_4N_2$, aus Nitroessigestersilber, $C_4H_7O_4N$ u. NH_3 , weiße Nadeln, F. 127°. — *aci-Nitroessigesteräthyläther*, $C_4H_9O_4N$, B. analog Methyläther, farbloses Öl, Kp.₂ 81°. Mit $FeCl_3$ Rotfärbung, mit HNO_3 keine Pseudonitrolrk. Spaltung mit HCl führt ebenfalls zu Isonitroessigsäure.

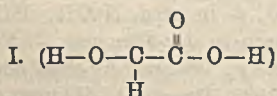
Mit Arnold Schkade: *Mercuri-aci-nitroessigsäure-i-propylesteranhydrid*, $C_4H_7O_4NHg$, durch Versetzen von 0,7 g Ammonium-aci-nitroessigsäure-i-propylester + 0,6 g CH_3COONa in 7 g W. mit konz. wss. $HgCl_2$ -Lsg. — *Mercuri-aci-nitroessigsäure-i-butylesteranhydrid*, $C_5H_9O_4NHg$. — *Mercuri-aci-nitroessigsäure-i-amylesteranhydrid*, $C_6H_{11}O_4NHg$; alle Mercuriverbb. sind weiß, l. in verd. NaOH, HCl u. KCN; Lsg. in Alkali reagiert nicht mit KJ; Sublimieren in der Flamme. — *Nitroessigsäures Ammonium*, $C_3H_7O_4N_2$; Silbersalz, $C_3HO_4Na_2$. Saures Ag-Salz konnte nicht erhalten werden. (LIEBIGS Ann. 434. 21–34. 1923. Dresden.) HABERLAND.

Jan William Wark, *Metallische Oxyssäurekomplexe*. Teil I. *Cuprillactate*. Es wird zunächst eine Übersicht der verschiedenen Theorien über die B. von Komplexen zwischen Oxyden n. Alkoholen bezw. Oxyssäuren gegeben. Vf. kommt zu dem Schluß, daß die Verbb. der Oxyssäuren u. mehrwertigen Alkohole mit sauren u. bas. Oxyden dem gleichen Typus angehören, da die Hydroxylgruppe der organ. Verb. saurer u. bas. reagieren kann. Die Metallkomplexe sind um so stabiler, je stärker die saure Natur der OH-Gruppe ist. Daher sind am beständigsten die Komplexe der aliphat. u. aromat. α -Oxyssäuren. Die Rk. zwischen $Cu(OH)_2$ u. *Milchsäure* wird untersucht. $(Cu(OH)_2)$ löst sich in der Säure zu einem Salz. Bei Zusatz von NaOH wird die Farbe der Lsg. vertieft unter B. eines Komplexes. Bei einem molaren Verhältnis $NaOH:Cu = 1$ fällt $Cu(OH)_2$ aus, doch ist selbst bei

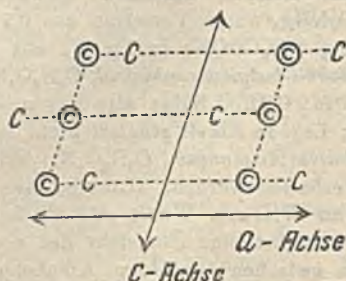
NaOH:Cu = 2 noch Cu in Lsg., wahrscheinlich in Form von $[\text{Cu}(\text{O}_2\text{H}_4\text{C}_6)_2]\text{Na}_2$. Bei weiterem Zusatz von NaOH wird die Lsg. stark alkal. u. reduziert Glucose. Die Ausfällung von $\text{Cu}(\text{OH})_2$ läßt sich durch Na Lactat zurückdrängen. Aus Potentialmessungen wird nach der Nernstschen Formel die Konz. der Cu^{++} -Ionen in in bezug auf Cu $1/30$ -n. Lsgg. für das Lactat zu ca. 10^{-2} , für den Komplex zu ca. 10^{-6} bestimmt. (Journ. Chem. Soc. London 123. 1815—26. 1923. London, Univ.) HERTER.

Jan William Wark, *Metallische Oxydsäurekomplexe. Teil II. Verbindungen von Kupfer mit Äpfelsäure. Ihre Bildung, Eigenschaften und Zusammensetzung.* (I. vgl. vorst. Ref.) Das System $\text{Cu}(\text{OH})_2$ -Äpfelsäure-W. wurde bei 15 u. 50° teilweise untersucht. Beschrieben werden $\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, saures Salz, $\text{CuC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, neutrales Salz u. $\text{Cu}_2(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, cupriäpfelsaures Kupfer. Bei der Entwässerung des n. Salzes bildet sich die isomere Cupriäpfelsäure $\text{HCuC}_4\text{H}_5\text{O}_6$. In Lsg. besteht zwischen beiden ein Gleichgewicht, beim Einengen fällt öfters $\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ aus. Außer diesem wurden das Na-, K-, NH_4 -, Ba-, Ag-, Pb- u. ein bas. Cu-Salz $\text{Cu}(\text{CuC}_4\text{H}_5\text{O}_6)_2 \cdot \text{CuO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dargestellt. Das Pb-Salz enthält mehr Pb als berechnet, wahrscheinlich ist ein Teil des Cu durch Pb ersetzt. Aus kryoskop. Mol.-Gew.-Best. des n. äpfelsauren Cu bzw. der freien Cupriäpfelsäure sowie ihres Na- u. NH_4 -Salzes geht hervor, daß, besonders in konz. Lsgg., teilweise Assoziation eintritt. In $1/30$ -n. Lsgg. ist bei 18° in cupriäpfelsaurem Na u. NH_4 die Cu^{++} -Konz. ca. 10^{-4} . In der freien Säure, bzw. dem n. Salz ist sie $1,5 \cdot 10^{-2}$. Die Cupriäpfelsäure wird durch 1 Äquivalent NaOH neutralisiert, bei größerem Überschuß an NaOH fällt $\text{Cu}(\text{OH})_2$ aus, jedoch nicht quantitativ. Durch die Ionwanderung bei der Elektrolyse des Na-Salzes kann nachgewiesen werden, daß Cu fast ganz im negativen Ion enthalten ist. (Journ. Chem. Soc. London 123. 1826—40. 1923. London, Univ.) HERTER.

W. T. Astbury, *Die Krystalstruktur und Eigenschaften der Weinsäure.* Vf. bestimmt die Krystalstruktur der Rechtsweinsäure mit Hilfe eines Bragg'schen Ionisationspektrometers u. einer Mo-Coolidgeöhre. Das monoklin sphenoidische Elementarparallelepiped mit den Kanten $a=7,693$, $b=6,037$, $c=6,195 \text{ \AA}$, $\beta=100^\circ 17'$ enthält 2 Moleküle. Es wurde die Reflexion an den (100)-, (010)-, (001)-, (011)-, (110)- u. (101)-Flächen untersucht u. das relative Intensitätsverhältnis an jeder dieser Flächen bis zur 4. Ordnung festgestellt. Aus diesem u. aus der Tatsache, daß bei den (010) u. (001)-Flächen die Röntgenperiode gleich der halben Identitätsperiode



II.



ist, während die übrigen Flächen normale Reflexion zeigen, zieht Vf. folgende Schlüsse. Die Schwerpunkte der beiden Moleküle bilden 2 einfache monoklin. Elementarparallelepipede, die um 180° gegeneinander gedreht sind. Die Eckpunkte des zweiten zentrieren die $\bar{b}c$ -Fläche des ersten. Es ist aber das Mol., welches diese Flächenmitte einnimmt, gegen jene, welche die Eckpunkte dieses Epipeds besetzen, um 180° gedreht. Legt man die Bragg'schen Atomradien zugrunde, so besitzt die a -Kante jene Länge, welche 2 COH-Gruppen einnehmen würden. Der

Ketonsauerstoff der $-\text{COOH}$ -Gruppe kann aber nicht in dieser Richtung liegen, sondern muß nach der Seite abgelenkt sein (vgl. Formel I.). Die weitere Diskussion zeigt, daß dieses doppelt gebundene O-Atom sowie das seitliche Methanwasserstoffatom in Richtung der Flächendiagonale der (zentrierten) bc -Fläche liegen. Die C-Atome (C = asymmetrisches C-Atom) haben in der Projektion in der ac -Ebene das Bild II. Bei der sich daraus ergebenden Atomordnung stimmen die gemessenen u. berechneten Intensitäten gut überein. Vier dieser C-Atome bilden ein rechtwinkliges Parallelepipet. Deformiert man dieses zu einem monoklinen Gitter, dessen Neigung etwa 64° beträgt, so erhält man eine bessere Übereinstimmung mit valenzchem. Gesichtspunkten. Dasselbe ist der Fall, wenn man die COH -Gruppen, statt in der Richtung der a -Kante, in Richtung der Flächendiagonale der ab -Fläche anordnet. Man erhält auf diese Art auch im Krystallmol. 2 stereoisomere Formen, welche die Enantiomorphie der Krystallformen bedingen. Eine röntgenograph. Unterscheidung beider Formen ist jedoch nicht möglich. Die opt. Aktivität des Krystalls selbst ist durch die spirale Anordnung von 4 C-Atomen zu einer links-, bezw. einer rechtsgängigen Schraube bedingt. Die Richtung der Spaltbarkeit ist jene (100), in welcher die OH-Gruppen zweier Moleküle sich berühren. (Proc. Royal Soc. London [Serie A] 102. 506—28. 1923.)

BECKER.

W. T. Astbury, *Die Krystallstruktur der wasserfreien racemischen Säure*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. mißt mittels eines Bragg'schen Ionisationsspektrometers die Reflexionen an 24 verschiedenen Flächen. Die Netzebenenabstände des triklinpinakoidalen Elementarkörpers sind $d_{100} = 5,80$, $d_{010} = 4,50$, $d_{001} = 4,17$ Å. Mit Hilfe der kristallograph. gemessenen Winkel $\alpha = 82^\circ 20'$, $\beta = 122^\circ 56'$, $\gamma = 111^\circ 52'$ ergeben sich die Kantenlängen des Elementarparallelepipeds zu $a = 7,41$, $b = 4,87$, $c = 4,99$ Å. Dieses kristallograph. Elementarparallelepipet umfaßt ein Mol., während von chem. Gesichtspunkten aus die Fundamentalzelle ein R- u. ein L-Weinsäuremol. enthalten müßte. Da auch die Röntgenperioden der (110)-, (310)-, (130)-, ($\bar{1}\bar{1}0$)-, (130)- u. ($\bar{1}\bar{1}\bar{2}$)-Flächen den doppelten Wert besitzen als die theoret. aus dem einmolekularen Elementarparallelepipet berechneten Netzebenenabstände in diesen Richtungen, nimmt Vf. eine Struktur an, bei welcher die Eckpunkte eines triklinen Prismas abwechselnd von R- u. L-Weinsäuremolekülen besetzt sind. Wären a u. b die Basiskanten dieses neuen Fundamentalphasmas, dann würden den Molekülschwerpunkten folgende Koordinaten zukommen: $A_1(000)$, $B_1(a/2, 00)$, $A_2(a/2, b/2, 0)$, $B_2(0, b/2, 0)$. A_1, A_2 u. B_1, B_2 sind die Schwerpunkte der links- u. rechtsdrehenden Moleküle. Ein solches „Doppelmolekül“ AB ist zentrosymmetrisch. Strukturell sind sie sämtlich gleichwertig. Nach röntgenograph. u. kristallograph. Gesichtspunkten zwingt jedoch nichts zu der Annahme eines opt. inakt. Doppelmol. mit dem Mol.-Gew. von 300. Hier lautet die Aussage nur, daß die Fundamentalzelle, deren eine Kante den doppelten Wert einer Kantenlänge des kristallograph. Elementarparallelepipeds besitzt, 2 Moleküle vom Mol.-Gew. 150 enthält. Analog wie bei der Weinsäure wird auch bei der rac. Säure die Größe des Mol. u. die Atomlagen bestimmt. In beiden Fällen nimmt das $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ -Mol. fast den gleichen Raum ein. Eine geringe Korrektur in der Längsrichtung des Mol. bei der Traubensäure u. das Fehlen der Spaltbarkeit in der [100]-Richtung, welche bei den akt. Weinsäuren vorhanden ist, lassen sich aus dem Modell ablesen u. geben eine Erklärung für die geringe Änderung in den physikal. Eigenschaften, welche bei der B. der Traubensäure aus den akt. Komponenten eintritt. Die Zwillingsbildung an den (010)-Flächen ist aus dem Modell ebenfalls erklärlich. (Proc. Royal Soc. London [Serie A] 104. 219—35. 1923.)

BECKER.

J. S. Jaitschnikow, *Hydrolyse von Glycylglycin durch Salzsäure*. Die Hydro-

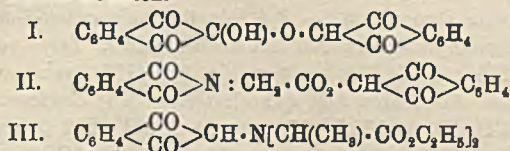
lyse verläuft sowohl bei 10° wie bei 100° im ersten Drittel nach dem Typus der monomolekularen Rk. Annähernder Verlauf nach diesem Typus errechnet sich auch aus den Zahlen von E. FISCHER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 466. 40. 947; C. 1906. I. 1000. 1907. I. 1106) für die Hydrolyse von *Glycyl-d-alanin* u. *d-Alanyl-d-alanin*. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 2226—27. 1923. Moskau, Staatsuniv.) SPIEGEL.

N. D. Zelinsky und W. S. Ssadikow, *Über Peptisation der Aminosäuren unter der Einwirkung von Säuren und Alkalien*. (Vgl. Biochem. Ztschr. 138. 156; C. 1923. III. 1087.) Entgegen der bisherigen Annahme sind k. Säuren nicht ohne Einw. auf Aminosäuren. Bei Behandlung von *Glycin* mit k. verd. H_2SO_4 oder HCl nimmt der mit Formol titrierbare u. in noch höherem Grade der nach VAN SLYKE bestimmbare Amino-N ab, bei kurzem Erwärmen noch mehr, während bei andauerndem Kochen die maskierten NH_2 -Gruppen wieder frei werden. Abdampfen des *Glycins* mit Eg. oder Ameisensäure (bei letzterer ändert auch längeres Kochen an der schon k. eintretenden Erscheinung nichts) führt ebenfalls zu Erniedrigung, kurze Einw. von $NaOH$ gleichfalls. Die Verb. der einzelnen Aminosäuren in den entstehenden Komplexen ist wahrscheinlich nicht ausschließlich peptidartig, vielleicht außerdem durch Methylenverknüpfung bedingt. Bei *Alanin* verläuft die „Peptisation“, wie Vff. (wenig glücklich; d. Ref.) diesen Vorgang nennen, schneller u. umfangreicher als bei *Glycin*. *Asparaginsäure* verbraucht bei der Titration etwas weniger, *Glutaminsäure* etwas mehr Alkali, als sich für einbas. Säuren errechnet; bei Formoltitration brauchen beide etwas weniger, als für zweibas. Säuren erforderlich. Der geringe Anstieg im zweiten Fall beweist für Glutaminsäure die Lactamformel. Bei Kochen mit H_2SO_4 bildet sich *Glutaminsäure*. *Asparaginsäure* läßt bei Lösen in 25%ig. H_2SO_4 den größten Teil des formoltitrierbaren N verschwinden. (Biochem. Ztschr. 141. 97—104. 1923. Moskau, Univ.) SPIEGEL.

W. S. Ssadikow und N. D. Zelinsky, *Einige Bemerkungen über die Triketohydrindenreaktion*. Die durch Einw. von Aldehyden oder Ketonen auf Ninhydrin entstehenden Pigmente lassen sich von den mit Aminosäuren entstehenden leicht unterscheiden, wenn man die braune Fl. nach 2—3 Min. langem Kochen abkühlt u. mit Amylalkohol (2 ccm) ausschüttelt. Bei Ggw. der ersten bleibt dieser farblos oder gelblich, bei Ggw. der zweiten wird er violett. Bei 1%ig. *Glycinslg.* mit 1 ccm 0,4%ig. *Ninhydrinslg.* verschwindet die Färbung nicht bei 15 Min. Kochen, sie ist beständig gegen 1%ig. H_3PO_4 u. $\frac{1}{10}$ -n. $NaOH$ -Lsg. Die Färbungen bei Kochen von Ninhydrin mit Glucose sind unbeständig. — *Glycin* u. *Alanin* geben die Färbungen auch ohne Erwärmen, *Methylalanin* erst nach andauerndem Kochen. Die Färbungen mit jenen treten in Kälte innerhalb weniger bzw. 10 Min. auf, verblassen dann allmählich u. verschwinden ganz, erscheinen dann bei Aufkochen wieder. Auch ohne Luftzutritt verschwinden die Färbungen allmählich. *Ester der Aminosäuren* geben bei Erwärmen positive Rk., auch Ester methylierter Amino-carbonsäuren u. von Iminodicarbonsäuren, die beiden letzten aber unter B. carminroter, in Amylalkohol unl. Farbstoffe, die bei Verseifen mit konz. HCl in die blauen, in Amylalkohol l. übergehen. — *Methylasparaginsäureester*, $C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot C(CH_3)(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot OC_2H_5$, reagiert mit Ninhydrin nicht, wohl aber die bei Verseifung entstehende *Methylasparaginsäure* mit blauem, in Amylalkohol l. Farbstoff. — *Methyl-1-amino-3-cyclopentancarbonsäure-3* gibt violette, in Amylalkohol übergehende Färbung.

Die Kondensationsprodd. der Aminosäuren mit Triketohydrinden sind verschieden vom Ruhemannschen Diketohydrindylidendiketohydrindantin (I.). Sie können mit der CO - oder der $CH-OH$ -Gruppe des Triketohydrindens durch Vermittelung der NH_2 - bzw. CO_2H -Gruppen sich kondensieren; es bilden sich dabei vielleicht esterartige unbeständige Verb., z. B. II. (für *Glycin*), während die carmin-

roten, in Amylalkohol unl. Prodd. bei esterifiziertem CO_2H u. $\text{NH}-$ statt NH_2- etwa Konst. III. haben könnten.



(Biochem. Ztschr. 141. 105—8. 1923. Moskau, Univ.)

SPIEGEL.

Stephen G. Simpson, *Bildung von Ameisensäure bei der Caramelisation von Rohrzucker*. Die B. von Ameisensäure bei der Caramelisation von Zucker ist abhängig von der Höhe u. Dauer der Erhitzung. Unter 160° findet sie nur in Spuren statt. (Ind and Engin. Chem. 15. 1054—55. 1923. Cambridge [Mass.]) GRIMME.

J. A. Kucharenko, W. A. Plotnikow, W. N. Tschersinski und B. J. Bukrejew, *Beiträge zur Krystallisation der Saccharose*. Genaue kristallograph. Unters. u. Beschreibung grober, durch mehrjähriges Anwachsenlassen in übersätt. Zuckerlsgg. erhaltener Saccharosekrystalle. (Wistnik Zukrowoi Promyslowosti 1921. Nr. 7—12; Zentralblatt f. Zuckerind. 31. 1001—2. 1923.) RÜHLE.

H. Gault, *Die löslichen Ester der Stärke und der höheren Fettsäuren*. Nach dem zur Darst. von Celluloseestern benutzten Verf. (vgl. GAULT u. EHRMANN, C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 124; C. 1923. III. 1214) lassen sich auch Ester der Stärke gewinnen. Beschrieben wird die Darst. des *Dilaurinsäureesters*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_5(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_{11}\text{H}_{23})_2$, F. 130° , l. in Bzl. u. Homologen, Chlf., Chlorderiv. des Acetylens usw., unl. in W., A. u. Aceton. (C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 592—93. 1923.) SP.

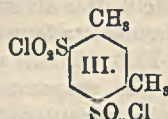
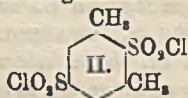
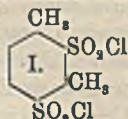
H. C. Hetherington und J. M. Braham, *Herstellung von Dicyandiamid aus Calciumcyanamid*. Durch halbstd. Ausschütteln mit der fünffachen Menge W. bei $45-50^\circ$ erhält man aus Kalkstickstoff prakt. die höchsten Ausbeuten Cyanamid-N. Zur Verarbeitung auf Dicyandiamid versetzt man die Fl. mit soviel H_2SO_4 von 60°Bé , daß ca. die Hälfte des CaO gebunden wird, erhitzt schnell auf 75° u. fällt darauf den CaO vollständig aus, hält 2 Stdn. bei 75° , CaSO_4 abfiltrieren u. Filtrat soweit einengen, bis bei 70° die Krystallisation beginnt. Abkühlen u. auszentrifugieren. Umkrystallisieren aus W. ergibt ein Prod. von ca. 97% Reinheit. Die Ergebnisse von Löslichkeitsbest. in W., A. u. Ae. bei verschiedenen Temp. sind in Tabellen beigelegt. (Ind. and Engin. Chem. 15. 1060—63. 1923. Washington [D.C.]) GRIMME.

Franz Faltis und Hermann Wagner, *Über 3,4-Dimethylcyclopentan-1-on*. Vf. haben das wegen seiner möglichen Beziehungen zu den Körpern der Bixin-Gruppe Interesse beanspruchende 3,4-Dimethylcyclopentan-1-on synthetisiert u. in beiden möglichen Formen (cis u. trans) erhalten. — β -Jodbuttersäure, $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{J}$. Wird vorteilhafter als durch Anlagerung von HJ an Crotonsäure durch Umsetzung von β -Brombuttersäure (vgl. LOVÉN u. JOHANSSON, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1256; C. 1915. II. 527) mit NaJ in sd. wasserfreiem Aceton dargestellt. Das ölige Rohprod. (für präparative Zwecke rein genug) krystallisiert erst nach Entfernung von hartnäckig zurückgehaltenem J mit Hg. Aus PAe., F. 32° , sd. auch im Vakuum nicht unzers. Lichtempfindlich. — β, β' -Dimethyladipinsäure, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$. Ein Gemisch von 3 Tln. Jodbuttersäure, 2 Tln. Crotonsäure, Naturkupfer C (doppelte berechnete Menge) u. Bimssteinpulver wird im Rohr einige Stdn. auf 110° , dann kurz auf $135-140^\circ$ erhitzt, am besten im Autoklaven unter Gegendruck mit Aceton. Die Crotonsäure wirkt dem Zerfall der Jodbuttersäure in erstere u. HJ entgegen. Das Rohprod. (ca. 80% Ausbeute) besteht aus den beiden zu erwartenden diastereomeren Säuren. Die hochschm. Form ist leicht durch wiederholtes Krystallisieren aus W. zu erhalten. Blättchen, F. 133° (korr.), zl. in w., wl. in k. W., ll. in Ä., fast unl.

in Lg. — Die tiefschm. Form wird durch fraktioniertes Krystallisieren aus W., dann Bzl., schließlich Ä. rein gewonnen. F. 104—105° (korr.), in Mischung mit der hochschm. Form keine Depression. — 3,4-Dimethylcyclopentan-1-one. Durch mehrstd. Erhitzen der Dimethyladipinsäuren mit Acetanhydrid. Zers. von 170° ab, hauptsächlich bei 205—210°. Nach Rektifikation Kp. 153—155°, von campher- u. pfefferminzartigem Geruch. Ausbeuten fast quantitativ. — Die Semicarbazone, $C_8H_{15}ON_3$, bilden Nadeln aus CH_3OH , F. 175,5—176° (korr.) u. 201—202 (korr.), u. zwar gehört auffallenderweise das tiefer schm. dem aus der hochschm. Säure erhaltenen Keton an u. umgekehrt. Die schmelzende Mischung beider zeigt wieder keine Depression. (LIEBIGS ANN. 433. 103—112. 1923. Graz.) LINDENBAUM.

Walter G. Christiansen und Arthur J. Norton, *Die Arsonierung des Phenols*. (Vgl. JACOBS u. HEIDELBERGER, Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 1440; C. 1920 I. 209.) Durch kräftiges Rühren der Reaktionsmischung u. durch Abdest. des bei der Rk. gebildeten W. kann man die Ausbeute an *p*-Oxyphenylarsonsäure auf 33% der Theorie bringen. Die Säure wird durch Kochen mit W. so gut wie nicht hydrolysiert. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 2188—92. 1923. Boston [Mass.]) SONN.

J. Pollak und O. Lustig, *Über die Konstitution der m-Xyloldisulfochloride*. Dem festen *m*-Xyloldisulfochlorid (F. 129°) hat man bisher die Formel I. zugeschrieben, da es erstens von PCl_5 in 1,3-Dimethyl-2,4-dichlorbenzol übergeführt wird (WISCHIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23. 3113), zweitens sowohl aus der *m*-Xylol-4- als auch -2-sulfosäure erhalten wird, aus letzterer neben einem fl. Isomeren (II.?) (PFANNENSTILL, Journ. f. prakt. Ch. [2] 46. 152). Derselbe Autor beschreibt noch ein weiteres bei 131° schm., aus Xylidinsulfosäure erhaltenes Isomeres (III.?). Diesen Formeln widerspricht einerseits das Verh. der aus I. u. II. hervorgehenden Dimethyl-di-(methylmercapto)-benzole gegen Br, andererseits die Überführung von I. mittels $SOCl_2$ in 4,6-Dichlorisophthale Säurechlorid (POLLAK u. Mitarbeiter). Entweder bei der letzteren Rk. oder der obigen mit PCl_5 muß ein Cl seinen Platz gewechselt haben. Diese Frage haben Vf. dadurch entschieden, daß sie in der 1,3-Dimethyl-6-nitrobenzol-4-sulfosäure das NO_2 mittels der LEUCKARTSchen Rk. gegen SO_3H ausgetauscht haben. Das Chlorid dieser Disulfosäure erwies sich als ident. mit dem nach PFANNENSTILLS Vorschrift aus *m*-Xylol-4-sulfosäure dargestellten festen Chlorid, u. diesem kommt demnach Formel III. zu. Die PCl_5 -Einw. auf III. ist also mit Wanderung eines Cl verbunden. Die B. von III. aus der *m*-Xylol-2-sulfosäure ist auf teilweise Umlagerung in die 4-Sulfosäure zurückzuführen, aus der bei weiterer Sulfierung nur die 4,6-Disulfosäure entsteht. Die Konst. der 2-Disulfosäure u. des ihr entsprechenden fl. Chlorids steht noch nicht fest. — Vf. beschreiben ein vereinfachtes Verf. für die Darst. von III., das allgemein brauchbar ist u. zum Pat. angemeldet wurde. — Anschließend wird einiges über die Disulfochloride des *p*-Xylols mitgeteilt.



Versuche. 1,3-Dimethyl-6-nitrobenzol-4-sulfosäure. Aus *m*-Xylol-4-sulfosäure mit der 3-fachen Menge HNO_3 , D. 1,39, bei nicht über 25° als Hauptprod. Aus verd. HNO_3 , F. 130—132°. — Chlorid, $C_8H_9O_4NClS$. Aus Lg., F. 98°. — Mit HNO_3 , D. 1,52, gibt Xylolsulfosäure die 1,3-Dimethyl-2,6-dinitrobenzol-4-sulfosäure-Chlorid, $C_8H_9O_6N_2ClS$. Aus Lg., F. 124°. — 1,3-Dimethylbenzol-4,6-disulfochlorid, $C_8H_9O_4Cl_2S_2$ (III.). Die obige Nitrosäure wird mit H_2S in ammoniakal. Lsg. reduziert, dann diazotiert u. nach Neutralisieren mit Soda mit *K*-Xanthogenat umgesetzt. Nach Spaltung des Xanthogensäureesters mit h. KOH wird mit

KMnO₄ oxydiert, der staubtrockene Rückstand mit PCl₅ behandelt. Aus Lg., dann Chlf. + PAe., F. 130°. — III. wird am besten direkt aus m-Xylol u. der 7-fachen Menge ClSO₃H (150–160°, 5 Stdn.) dargestellt. Robausbeute ca. 80%. Fl. Chlorid bildet sich dabei nicht. — Nach diesem Verf. gibt auch p-Xylol ein Gemisch von 2 *p*-Xyloldisulfochloriden. Trennung mit Lg., F. 81 u. 164°, Mengenverhältnis ca. 10 : 1. Bei dem ersteren stehen die SO₂Cl-Gruppen wahrscheinlich in 2 u. 6. (LIEBIGS Ann. 433 191–201. 1923. Wien.) LINDENBAUM.

H. von Halban, A. Mackert und W. Ott, *Zur Kenntnis der Trithiokohlensäuren und der Perthiokohlensäure*. H₂CS₃ u. H₂CS₂ wurden durch Ausschütteln von wss. Lsgg. ihrer Salze mit organ. Lösungsmm. nach dem Ansäuern hergestellt. Daß die so gewonnenen Lsgg. tatsächlich die fraglichen Säuren enthielten, war durch Überführung der Säuren in ihre Salze sichergestellt. Die Lsgg. der Säuren sind viel unempfindlicher gegen den Luftsauerstoff, als die Salzlsgg. H₂CS₃ in organ. Lsgg. wurde auch durch Einw. von trockenem HCl auf aufgeschwemmtes BaCS₃ erhalten. Aus *p*-Chlorbenzylbromid stellten Vf. über das Mercaptan das *K-Salz* der *p*-Chlorbenzyltrithiokohlensäure dar, zitronengelbe Prismen, l. in Aceton, u. die Säure ClC₆H₄CH₂S·CS₂H selbst, gelbe Nadelchen, F. 26°, n. Mol.-Gew. in Bzl. (kryoskop.). — *p*-Brombenzyltrithiokohlensäure, F. 37–38°. — Für diese Verbb. sowie auch für Na₂CS₃ (W.), BaCS₃ (W.), (C₆H₅)₂CS (Chlf., A., PAe.), C₆H₅S·CS₂SK (W., A.), (C₆H₅)HCS₃ (PAe., Ä.) u. *p*-Chlorbenzylmercaptan (PAe.) wurden quantitativ die Absorptionsspektren aufgenommen. Die Unterschiede zwischen den Spektren der Säuren u. der zugehörigen Salze (im sichtbaren Gebiete) erinnern an die bei Indicatoren auftretenden. Der Einfluß der Lösungsmm. (in Klammern) ist geringfügig. Die Kurven der Ester zeigen eine ähnliche Form wie diejenigen der Säuren, weisen aber ihnen gegenüber beträchtliche quantitative Verschiebungen auf. Keinesfalls kann man die Kurven der Säuren aus denen der Salze u. der Ester zusammensetzen. — Die Geschwindigkeit des spontanen Zerfalls von H₂CS₃, H₂CS₂, (C₆H₅)HCS₃ u. (ClC₆H₄CH₂)CS₂H hängt vom Lösungsm. ab. Die Reihenfolge für H₂CS₃ ist: CH₃OH (die monomolekulare Konstante *k*, bezogen auf Min. u. Briggsche Logarithmen, beträgt 0,53 bei 11°), Aceton (*k* = 0,0077), Chlf. (*k* = ca. 4·10⁻⁶), sie gilt auch für H₂CS₂, deren Zerfall aber viel rascher erfolgt. Für (C₆H₅)HCS₃-Zers. wurde die Reihe gefunden: CH₃OH > A. > C₆H₅SH > Chlf. > PAe. > Toluol; für (ClC₆H₄CH₂)HCS₃: CH₃NO₂ > CH₃OH > Bzl. > PAe. — Die N₂-Entw. aus Diazoessigestern wird durch *p*-Chlor- u. Brombenzyltrithiokohlensäure beschleunigt. Die Stärke der N₂-Entw. fällt in Abhängigkeit vom Lösungsm. in folgender Reihenfolge (für die Cl-Verb.) A., Aceton, PAe., Toluol, Ä., Bzl., Chlf. (für die Br-Verb.) CH₃OH, PAe., A., Chlf., Toluol. Das Verh. ist also demjenigen der von HANTZSCH untersuchten Sauerstoffsäuren nicht gleich. — 1 Liter CH₃OH löst bei 0,014 Mol. *p*-Chlorbenzyltrithiokohlensäure, 1 Liter PAe. 0,08 Mol. (Ztschr. f. Elektrochem. 29. 445–57 1923. Würzburg.) BIKERMAN.

J. C. Warner und O. W. Brown, *Die elektrolytische Darstellung von p-Aminophenol*. (Vgl. Journ. Physical Chem. 27. 455; C. 1923. III. 748.) Die Elektroredd. werden mit 400 ccm einer Lsg. von NaOH- oder Na₂CO₃- u. *p*-Nitrophenol (ungereinigte Handelsware) als Kathodenfl. u. 100 ccm 15% NaOH-Lsg. im porösen Becher als Anodenfl. ausgeführt. Die Anode besteht aus einem Fe-Drahtnetz. Als Kathodenmaterial dient in der ersten Versuchsreihe das Cu-Drahtnetz, während in der zweiten Versuchsreihe das Cu-Netz mit Schwammblei überzogen wird. Als Elektrolytfl. ist eine 8%¹/₁₀g. NaOH-Lsg. in bezug auf Stromausbeute u. Menge des erhaltenen *p*-Aminophenols am günstigsten, die optimale Konz. des *p*-Nitrophenols beträgt 2–3 g in 100 ccm Kathodenfl. Die Pb-Kathoden gestatten die Anwendung höherer Stromdichten während der Red. Bei Verwendung der Cu-Kathode erhalten Vf. die besten Ausbeuten an Strom n. Material bei einer Stromdichte von 1–2 Amp.

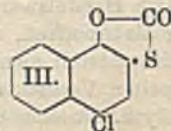
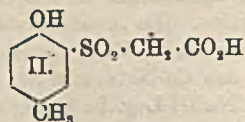
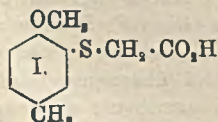
pro qdem, Temp. 72—74°. Die Ausbeuten steigen mit der Zahl der Amp.-Std. bis zu 10% Überschuß der theoret. erforderlichen Strommenge; weiterer Stromüberschuß übt auf die Materialausbeute keinen Einfluß aus. Bei einer Stromdichte von 4 Amp. pro qdem (Pb-Kathode) liegt die günstigste Temp. zwischen 65° u. 75°, bei 10 Amp. pro qdem Stromdichte muß die Red. nahe dem Kp. ausgeführt werden.

Die Darst. des *p*-Aminophenols aus den alkal. Lsgg. durch Sättigen mittels CO₂ führt im Gegensatz zu der gleichen Isolierungsweise des *o*-Aminophenols zu unreinen Prodd. (90%) u. schlechten Ausbeuten. Sehr reine Prodd. (99—99,5%) lassen sich durch vorsichtige Neutralisation mit H₂SO₄ (1:1) in Ggw. von wenig NaHSO₃ erhalten. NaHSO₃ verhindert besonders die leicht eintretenden Zers. der alkal. Lsgg. u. kann bei sofortiger Neutralisation durchbleiben. Die geringeren in der Mutterlauge zurückbleibenden Mengen können durch Eindampfen der schwach sauren Lsg. auf dem Wasserbade zur Trockne u. Extraktion des *p*-Aminophenols mit sd. A. gewonnen werden. Die alkoh. Lsg. wird im Vakuum eingedampft. (Journ. Physical Chem. 27. 652—73. 1923. Bloomington [Indiana].) LINDNER.

Rowland Nicholas Johnson und Samuel Smiles, *Chlorsulfoinderivate von aromatischen Aminen*. Vff. erhielten in analoger Weise wie STEWART (Journ. Chem. Soc. London 121. 2555; C. 1923. I. 517) durch Einw. von Chlorsulfonsäure auf Acet-*p*-toluidid *Acet-p-toluidid-2-sulfochlorid*, auf Phenacetin *4-Acetylamino-phenetol-2-sulfochlorid*, auf Acet-*p*-xylylid *1,4-Xylol-3-acetylamino-6-sulfochlorid*.

Experimentelles. *Acet-p-toluidid-2-sulfochlorid*, bei 80° 1 Stde. lang, aus wss. Aceton Prismen, F. 124—125°. *Anilid*, aus A. Blättchen, F. 230°. *Acet-p-toluidid-2-sulfinsäure*, C₉H₁₁O₃NS, aus dem Sulfochlorid u. wss. Na₂SO₃-Lsg. + NaOH, aus W. Nadeln, F. ca. 160°, wl. in W. — *4,4'-Diacetylamino-ditoly-2,2'-disulfid*, durch Red. des Sulfochlorids (vgl. ZINCKE u. ROLLHAUSER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1495; C. 1912. II. 334). — *4-Acetylamino-phenetol-2-sulfochlorid*, C₁₀H₁₃O₂NClS, aus Aceton + W. Prismen, F. 133°. *Anilid*, aus A. Nadeln, F. 182 bis 183°. — *4-Acetylamino-phenetol-2-sulfinsäure*, C₁₀H₁₃O₃NS, aus W. Nadeln, F. ca. 155° (Zers.), wl. in W. — *4,4'-Diacetylamino-diphenetyl-2,2'-disulfid*, C₂₀H₂₄O₄N₂S₂, aus dem Sulfochlorid mit Zn-Staub u. HCl in A., aus Aceton Nadeln, F. 192—193°, ll. in h. Aceton oder A. — *Acet-p-xylylid-6-sulfochlorid*, aus wss. Aceton Nadeln, F. 160°. *Anilid*, F. 213—214°. *Acet-p-xylylid-6-sulfinsäure*, C₁₀H₁₃O₃NS, aus W. Nadeln, F. ca. 125° (Zers.). — *3,3'-Diacetylamino-di-p-xylyl-6,6'-disulfid*, aus Essigsäure Nadeln, F. 284—285°, swl. in h. A. oder Aceton. (Journ. Chem. Soc. London 123. 2384—88. 1923. London, King's Coll.) BOCK.

David Templeton Gibson und Samuel Smiles, *Derivate von o-Thiophenolen*. (Vgl. vorst. Ref.) Vff. untersuchten einige dieser Verbb., um sie zur Synthese von Benzothioxanderiv. zu verwenden. *4-Methoxytolyl-3-mercaptan* wurde durch Red. aus dem Sulfochlorid gewonnen u. in das *Thioessigsäurederiv.* (I.) übergeführt. Das zugehörige Phenol konnte daraus wegen der Indifferenz der Methoxylgruppe gegen HJ nicht erhalten werden. Ebensovienig gelang diese Überführung beim entsprechenden *Methoxysulfoacetone*, C₆H₃(CH₃)(OCH₃)SO₂·CH₂·CO·CH₃, u. *Acetophenon*, C₆H₅(CH₃)(OCH₃)SO₂·CH₂·CO·C₆H₅, während jedoch die *Oxyverb.* (II) aus dem



Methoxyderiv. der Sulfoessigsäure ohne Schwierigkeiten gewonnen wurde. Es ist jedoch nicht gelungen, II. in das cycl. Anhydrid überzuführen. — Ähnliche Verss. mit dem *4-Chlor-1-naphthol-2-mercaptan* ergaben, daß durch Einw. von SCl₂ auf letztere Verb. keine cycl. Dithioverb., sondern das *Trisulfid*, (C₁₀H₇Cl·OH)₃S₃, ge-

bildet wird. Aus dem Mercaptan kann jedoch leicht ein cycl. Carbonat (III.) erhalten werden.

Experimentelles. *4,4'*-Dimethoxydi-*m*-tolylsulfon, neben 4-Methoxytoluol-3-sulfochlorid aus *p*-Tolylmethyläther u. Chlorsulfonsäure, F. 214°, l. in h. Bzl. — *p*-Kresoldisulfochlorid, $C_7H_6O_2Cl_2S_2$, aus *p*-Tolylacetat u. Chlorsulfonsäure (6 Tage, 15°), aus Chlf. + PAe. schwach gelbe Platten, F. 105°. — *4*-Methoxytolyl-3-mercaptopan, mit Sn u. HCl, aus A. + W. schwach gelbe Blättchen, F. 38°. — *4*-Methoxytolyl-3-thioessigsäure, $C_{10}H_{12}O_2S$ (I.), in alkal. Lsg. durch CH_2ClCO_2H , aus W. Prismen, F. 79°. Wird durch HJ über 150° unter B. von Methylthiolverb. zers. — *4*-Methoxytoluol-3-sulfoacetone, $C_{11}H_{14}O_4S$, aus dem entsprechenden sulfinsäuren Na u. Chloraceton in sd. A., aus A. Nadeln, F. 78°. — *4*-Methoxytoluol-3-sulfoacetophenon, $C_{16}H_{16}O_4S$, mit *o*-Bromacetophenon, aus A. Prismen, F. 79°. — *4*-Methoxytoluol-3-sulfoessigsäure, $C_{10}H_{12}O_4S$, mit $ClCH_2 \cdot CO_2Na$, aus W. Prismen, F. 82°. Geht durch h., wss. KOH-Lsg. leicht in das *Methylsulfon*, Krystalle, F. 87°, über. — *4*-Oxytoluol-3-sulfoessigsäure, $C_9H_{10}O_4S$ (II.), mit HJ (D. 1,7) 5 Stdn. bei 120—130°, aus W. Prismen, F. 192° (unter CO_2 -Entw.). Gibt mit $FeCl_3$ in wss. Lsg. eine violette Färbung. — *4*-Chlor-1-naphthol-2-disulfid, $C_{10}H_8OClS_2$, aus α -Naphthol u. S_2Cl_2 in Chlf. (0°), aus Bzl. orangefarbene Prismen, F. 147°, wl. in Bzl. Wird durch wss. NaOH in einen unl., amorphen, blauen Stoff übergeführt. *Diacetylderiv.*, $C_{14}H_{10}O_2ClS_2$, aus A. Prismen, F. 148°. — *4*-Chlor-1-naphthol-2-mercaptopan, $C_{10}H_7OClS$, aus dem Disulfid, Zn-Staub u. h. Eg., aus A. schwach gelbe Nadeln, F. 86°, ll. in A. Liefert mit NaOH den blauen Stoff in Berührung mit der Luft. *Diacetylderiv.*, $C_{13}H_{11}O_2ClS$, F. 86°. — *4*-Chlor-1-naphthol-2-thiocarbonat, $C_{11}H_8O_2ClS$ (III.), durch $COCl_2$ in Toluol in einer Leuchtgasatm. unter Zusatz einer 2-n. wss. NaOH-Lsg., aus Bzl. Nadeln, F. 132°. — *4,4'*-Dichlor-1,1'-dioxydi- β -naphthyltrisulfid, $C_{20}H_{14}O_2Cl_2S_3$, aus Chlf. gelbe Nadeln, F. 146°, ll. in wss. NaOH-Lsg. (Journ. Chem. Soc. London 123. 2388—93. 1923. London, King's College.)

Bock.

Moritz Kohn und Leon Benzer, *Äthylen- und Trimethylenäther des Hydrochinons*. Die Verss. von KOHN u. SAFRIN (Monatshefte f. Chemie 43. 557; C. 1923. I. 1161) in der Reihe des Brenzcatechins sind auf die des Hydrochinons übertragen worden. Darst. u. Konst. der neuen Verb. sind durchaus analog denen der Brenzcatechinderiv. (Die röm. Ziffern entsprechen den Formeln des früheren Ref. (l. c.). — *Phenyl-p*-oxyphenyläthylenäther, $C_{14}H_{14}O_2$ (I.). Aus A., F. 152—154°. Als Nebenprod. entsteht etwas II. — *Methyläther*, $C_{15}H_{16}O_2$. Aus A., F. 103—104°. — *Benzoylverb.*, $C_{21}H_{18}O_4$. Blättchen aus A., F. 126°. — *Hydrochinonbisäthylenbisphenyläther*, $C_{22}H_{20}O_4$ (II.). Blättchen aus Toluol, F. 180°. — *Bisäthylenbisphenyläther des Bishydrochinonäthylenäthers*, $C_9H_8O_8$ (III.). 1. Aus I. 2. Aus Bishydrochinonäthylenäther (KOH u. WILHELM, Monatshefte f. Chemie 43. 551; C. 1923. I. 1160) u. β -Bromäthylphenyläther (C_8H_8ONa). Mkr. Nadeln aus Benzoesäureester oder Dekalin, F. 217°. — *Bisäthylenbisphenyläther des Bishydrochinontrimethylenäthers*, $C_{31}H_{30}O_8$. Blättchen aus Toluol, F. 174—175°. — *Phenyl-p*-oxyphenyltrimethylenäther, $C_{15}H_{16}O_2$ (IV.). Mkr. Nadeln aus verd. A., F. 63°. — *Methyläther*, $C_{16}H_{18}O_2$. Blättchen aus A., F. 44—46°. — *Benzoylverb.*, $C_{22}H_{18}O_4$. Tafeln aus A., F. 88—89°. — *Hydrochinonbistrimethylenbisphenyläther*, $C_{24}H_{18}O_4$. Mkr. Stäbchen aus Toluol, F. 120°. — *Hydrochinonäthylenphenyläthertrimethylenphenyläther*, $C_{28}H_{24}O_4$ (V.). Blättchen aus Toluol, F. 114—115°. — *Bistrimethylenbisphenyläther des Bishydrochinonäthylenäthers*, $C_{33}H_{34}O_8$ (VI.). 1. Aus IV. 2. Aus Bishydrochinonäthylenäther u. γ -Brompropylphenyläther (C_8H_8ONa). Blättchen aus Toluol, F. 149°. — *Bistrimethylenbisphenyläther des Bishydrochinontrimethylenäthers*, $C_{38}H_{38}O_8$. Nadeln aus Toluol, F. 147°. (LIEBIGS Ann. 433. 305—13. 1923. Wien)

LINDENBAUM.

E. Fromm und H. Landmann, *Abkömmlinge des Dithioäthylens und des Di-*

thioacetylen. Die vom Di-*p*-tolyldithioäthylen aus unternommenen Verss. von FROMM u. SIEBERT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1014; C. 1922. I. 1179) sind auf das Diäthyl- u. Dibenzylidithioäthylen von FROMM u. BENZINGER (LIEBIGS ANN. 394. 324; C. 1913. I. 909) übertragen worden. — Verss., die Muttersubstanz dieser Thioäther darzustellen, sind fehlgeschlagen, da Dichloräthylen mit alkob. NaSH nicht reagiert. Einw. von C_2H_5ONa auf Dichloräthylen führt infolge Selbstentzündung des gebildeten $CH_2=CCl$ zur Explosion. — *Äthylthioacetaldehyddäthylmercaptal*. Aus Diäthylidithioäthylen, C_2H_5SH u. 50%ig. H_2SO_4 in Eg. Schweres Öl. Wird von $KMnO_4$ u. verd. H_2SO_4 zerstört. — *Triäthylsulfonäthan*, $C_2H_5 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot (SO_2 \cdot C_2H_5)_2$. Aus dem Acetal mit H_2O_2 in Eg. Nadeln aus A., F. 144°. — *Benzylthioacetaldehydbenzylmercaptal*. An der Luft zerfließende Krystalle. — α -*β*-*Dibenzylsulfon-α-benzylsulfidäthan*, $C_7H_7 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(S \cdot C_7H_7) \cdot SO_2 \cdot C_7H_7$. Aus dem Mercaptal mit $KMnO_4$ u. verd. H_2SO_4 in Ä. Aus A. (+ verd. H_2SO_4), F. 142°. — *Tribenzylsulfonäthan*, $C_{23}H_{24}O_6S_3$. Aus dem Mercaptal mit H_2O_2 in Eg. Blättchen, F. 261°, meist unl. Alkob. Lauge spaltet Benzylsulfinsäure ab. Wird ebenso wie die vorige Verb. durch Red. mit Zinkstaub u. Eg. in α, β -*Dibenzylsulfonäthan*, F. 304°, u. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SH$ gespalten. — α, β -*Diäthylsulfonäthylen*, $C_2H_5 \cdot SO_2 \cdot CH : CH \cdot SO_2 \cdot C_2H_5$. Aus Diäthylidithioäthylen mit H_2O_2 in Eg. Nadeln, F. 88°, l. in h. W. u. A. Addiert nicht Halogen. — α, β -*Diäthylsulfonäthan*, $C_6H_4O_4S_2$. Aus der vorigen Verb. mit Zinkstaub u. Eg. Aus A. F. 137°. — *Dibenzylsulfidsulfonäthylen*, $C_7H_7 \cdot S \cdot CH : CH \cdot SO_2 \cdot C_7H_7$. Aus Dibenzylidithioäthylen mit $KMnO_4$ u. verd. H_2SO_4 in Bzl. oder Chlf. Nadeln aus A., F. 127°. Wird von Zinkstaub u. Eg. nicht reduziert. Reagiert nicht mit Phenylhydrazin. — α, β -*Dibenzylsulfonäthylen*, $C_{16}H_{16}O_4S_2$. Aus Dibenzylidithioäthylen mit H_2O_2 in Eg. Nadeln aus A., F. 167°, wl. in A., l. in Chlf., Eg. Gibt mit Zinkstaub u. Eg. Dibenzylsulfonäthan, lagert jedoch nicht H_2O an. — *Benzylsulfonacetaldehydphenylhydrazon*, $C_7H_7 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_5$. Aus der vorigen Verb. mit Phenylhydrazin in A. Gelbliche Krystalle, F. 139 bis 140°. Aus der Mutterlauge erhält man das *Phenylhydrazinsalz der Benzylsulfinsäure*, $C_{11}H_{16}O_3N_2S$, Blättchen aus A., F. 181°. — *Benzylsulfonacetaldehydbenzylmercaptal*, $C_7H_7 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(S \cdot C_7H_7)_2$. Aus Dibenzylsulfidsulfonäthylen, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SH$ u. 50%ig. H_2SO_4 in Eg. Nadeln aus A., F. 81°. Wird von H_2O_2 in Eg. zu Tribenzylsulfonäthan oxydiert. — *Dibenzylsulfonacetylen*, $C_7H_7 \cdot SO_2 \cdot C \equiv C \cdot SO_2 \cdot C_7H_7$. Aus Dibenzylthioacetylen mit H_2O_2 in Eg. Blättchen aus A., F. 212°. Wird weder von HCl in h. Eg. noch sd. HJ u. P verändert. — *Tetraenzylsulfidäthan*, $(H_7C \cdot S)_2 \cdot CH \cdot CH(S \cdot C_7H_7)_2$. Aus Tetrachloräthan, C_7H_7SH u. C_2H_5ONa in sd. A. (15 Stdn.). Aus A., F. 63°. — *Tetraenzylsulfonäthan*, $C_{10}H_{10}O_6S_4$. Blättchen aus A., F. 203°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 2290—94. 1923. Wien.)

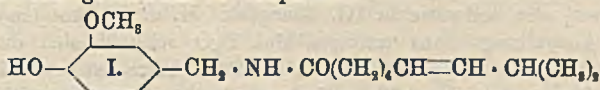
LINDENBAUM.

Arthur William Chapman, *Iminoaryläther*. Teil II. *Die thermische Zersetzung von N-Arylaryliminoarylätherhydrochloriden*. (I. vgl. Journ. Chem. Soc. London 121. 1676; C. 1923. I. 1618.) Bei der Zers. von *N-Phenylbenziminophenylätherchlorhydrat* u. *N-p-Tolylbenziminophenylätherchlorhydrat* bei 150–170° entstehen als Hauptprodd. die freien Iminoäther, ferner *Phenol*, *Benzanilid* bezw. *Benzo-o-toluidid* u. *Phenylbenzoat*, sowie die *Hydrochloride von Diphenylbenzylamidin* bezw. *Di-p-tolylbenzylamidin*. Bei der Hydrolyse der Schmelze wurde dagegen kein Oxybenzophenon beobachtet. Die Rkk., die zur B. dieser Prodd. führen, bestehen in einer primären Aufspaltung der Ätherhydrochloride zu den Anilidiminochloriden u. Phenol, die sich einerseits unter Regeneration des Ausgangsmaterials wieder vereinigen, während andererseits ein Teil des Iminochlorids bei der Aufarbeitung durch Einw. von Spuren von W. im Benzanilid bezw. sein höheres Homologes übergeht. Eine Erklärung für die B. der Amidine war bisher noch nicht möglich.

Versuche. *Chlorhydrat des N-Phenylbenziminophenyläthers*, $C_{19}H_{18}ONHCl$, aus einer Lsg. der freien Base in k., trockenem Bzl. mit HCl gelbes Pulver vom

F. 130—132° (Zers.). — *Chlorhydrat des N-p-Tolylbenziminophenyläthers*, $C_{10}H_{11}ONHCl$, gelbe krystallin. M. vom F. 132—134° (Zers.). (Journ. Chem. Soc. London 123. 1150—55. 1923.)
OHLE.

E. K. Nelson und L. E. Dawson, *Die Konstitution des Capsaicins, des Pfeffergeschmackträgers im Capsicum*. III. (II. vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 598; C. 1920. III. 48.) Bei der Oxydation des *Capsaicins* mit 5%ig. $KMnO_4$ -Lsg. wurden Adipinsäure u. Isobuttersäure erhalten. Danach ist das Capsaicin das *Vanillylamid* der $\Delta^6,8$ -*Methylnonensäure* (I.). Durch katalyt. Red. mit kolloid. Pd stellten Vf. *Dihydrocapsaicin* (8-Methylnonylvanillylamid) her, das auch durch Kondensation von 8-Methylnonylchlorid u. Vanillylamin synthetisiert wurde. Das gesätt. Prod. hat denselben Pfeffergeschmack wie Capsaicin.

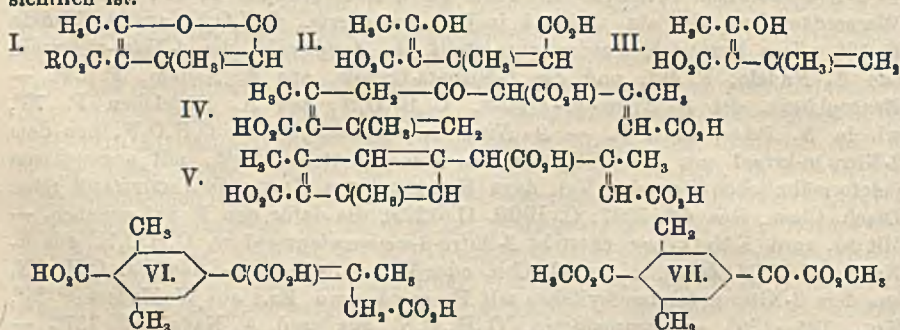


Experimentelles. *Dihydrocapsaicin*. Aus PAe., F. 65°. — *4-Methylpentylacetessigester*, Kp₃₀ 155—160°. — *6-Methylheptylsäureäthylester*, Kp. 201—203°. — *6-Methylheptylalkohol*, Kp. 185—190°. — *6-Methylheptyljodid*, Kp₁₇ 100—105°. — *8-Methylnonensäure*, Kp₁₅₋₁₆ 150°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 2179—81. 1923. Washington, D. C.)
SONN.

George Philip Gibson, *Nitroderivate des m-Kresols*. Bei der Nitrierung des *m-Kresols* in rauchender H_2SO_4 (6—7% SO_3) mit einem Gemisch dieser Säure mit HNO_3 (D. 1,5) entsteht als Hauptprod. *2-Nitro-m-kresol* u. als Nebenprod. das *4-Nitroisomere*. Die Trennung der beiden Verbb. gelingt nur über die Acetylderiv. — *2-Nitro-m-kresol*, $C_7H_7O_3N$, aus PAe. gelbe Nadelgruppen F. 41°, flüchtig mit Wasserdämpfen. Na-Salz, tiefrot l. in W. *Acetylderiv.*, $C_9H_9O_4N$, aus A. Nadeln F. 59°. Zum Vergleich wurden dargestellt die *Acetylverb. des 4-Nitro-m-kresols*, aus A. Nadeln, F. 48°, und des *6-Nitro-m-kresols*, aus A. Nadeln, F. 34°. — *Benzoylderiv. des 2-Nitro-m-kresols*, $C_{14}H_{11}O_4N$, aus A. Nadelchen F. 79°, wl. in A. PAe., sonst ll. — *2-Nitro-m-tolylmethyläther*, $C_8H_9O_2N$, aus dem *2-Nitro-m-kresol* mit $(CH_3)_2SO_4$, aus A. gelbe Platten F. 54°, mit angenehmen jodoformähnlichen Geruch. Vgl. dazu KHOTINSKY u. JACOPSON-JACOPMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3097; C. 1909. II. 1229), die dafür den F. 88° angeben. — Mit sd. verd. $KMnO_4$ -Lsg. entsteht *2-Nitro-3-methoxybenzoesäure*, $C_8H_7O_5N$, aus A. Nadeln F. 250° (Zers.), wl. in sd. Chlf. oder W. — *3-Methoxy-o-toluidin*, $C_8H_{11}ON$, aus dem *2-Nitro-m-tolylmethyläther* mit Fe in sd. verd. Eg.; aus W. Nadeln F. 31°, Kp₁₅ 124—126°. — *Benzoylderiv.*, $C_{15}H_{13}O_2N$, aus verd. A. Nadeln F. 137°. — *3-Methoxy-o-tolunitril*, C_9H_9ON , aus dem Amin nach SANDMEYER, aus PAe. Nadeln F. 64°, sonst ll. — *3-Methoxy-o-toluamid*, $C_9H_{11}O_2N$, aus W. Nadeln F. 157°, durchweg wl. Bei der Verseifung dieses Amides entsteht nicht die entsprechende Säure sondern *m-Tolylmethyläther*. — *3-Methoxy-o-toluylsäure*, $C_8H_9O_3$, aus dem Amid mit HNO_3 ; aus PAe. Blättchen F. 112°, ll. in A. Aceton, unl. in PAe., Bzl. oder Chlf. Daraus mit $KMnO_4$ in verd. Na_2CO_3 -Lsg. bei 100° *3-Methoxyphthalsäureanhydrid*, Nadeln F. 87° u. *3-Methoxyphthalsäure*, Prismen F. 159°. — Aus den öligen Nebenprod. von der Darst. des *2-Nitro-m-tolylmethyläthers* wurde durch Oxydation *4-Nitro-m-methoxybenzoesäure*, aus W. Nadeln F. 208° erhalten. — Bei der Red. der Benzoylverb. des *2-* u. *4-Nitro-m-kresols* mit Fe in verd. Eg. entstehen unter Wanderung des Acyls vom O zum N die entsprechenden *N-Benzoylamino-m-kresole*. *2-Benzoylamino-m-kresol*, $C_{14}H_{13}O_2N$, aus Bzl. oder Aceton + PAe. Platten F. 189°, ll. in verd. Alkalien mit mattgrüner Farbe, kuppelt mit Diazoverbb. Na-Salz, Nadelchen. — *4-Benzoylamino-m-kresol*, aus Aceton + PAe. Nadeln F. 169°. — *6-Nitro-m-tolylbenzoesäure* liefert bei der Red. unter gleichen Bedingungen *6-Amino-*

m-tolylbenzoat, aus PAe. Nadeln F. 92°, aus Aceton Tafeln, Kp.₁₃ 220°. Chlorhydrat, Pulver, ll. in W. (Journ. Chem. Soc. London 123. 1269—77. 1923. Nottingham, Univ.) OHLE.

Franz Feist, Ein Kondensationsprodukt aus vier Acetessigestermolekülen, α -(1,3-Dimethyl-2-carboxyphenyl)- β -methylglutaconsäure. (Mitarbeit von Erich Eggert). Aus Isohydracetsäureester (I.) bilden sich mit starkem KOH nach ANSCHÜTZ, BENDIX u. KERP (LIEBIGS ANN. 259. 153) 2 Säuren von unbekannter Konst. Das Hauptprod. (F. 234°) besitzt, wie Vf. früher durch Mol.-Gew.-Best. des Esters u. jetzt auch der Säure (in Campher) bewiesen hat, die Formel C₁₅H₁₆O₆. Sie wurde als eine α -(1,3-Dimethyl-2-carboxyphenyl)- β -methylglutaconsäure (VI.) erkannt, u. ihre B. ist wie folgt zu verstehen: I. wird zu Oxymesitendicarbonsäure (II.) aufgespalten, die teilweise in III. übergeht. II. u. III. kondensieren sich zu IV., u. unter Abspaltung eines weiteren Mol. H₂O schließt sich der Ring zu V. Durch Verschiebung der Doppelbindung in der Seitenkette entsteht VI. Die Konst. folgt aus der Ozonspaltung des Trimethylesters in Acetessigsäuremethylester u. Dimethylterephthalonsäuredimethylester (VII.), während die Säure selbst sowohl mit Ozon wie mit KMnO₄ die entsprechende Dimethylterephthalsäure liefert. Bemerkenswert ist der ster. Einfluß der beiden CH₃ auf das zwischenständige CO₂H, der sich in der ganzen Gruppe geltend macht. — Die 2. in sehr geringer Menge entstehende Anschützsche Säure (F. 149°) hat die Formel C₈H₁₀O₆, ist einbas., reduziert KMnO₄ langsam, gibt keine Färbung mit FeCl₃ u. kein Hydrazon. Über ihre chem. Natur kann noch nichts gesagt werden. — Schließlich wurde aus den sirupösen Mutterlaugen der beiden Anschützschen Säuren noch etwas Dimethylacrylsäure, C(CH₃)₂:CH·CO₂H, F. 68°, isoliert, deren B. aus I. über II. leicht ersichtlich ist.

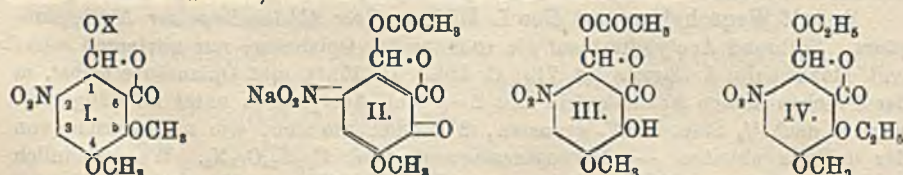


Versuche. ANSCHÜTZ u. Mitarbeiter (l. c.) haben übersehen, daß sich außer den beiden neuen Säuren auch der Monomethylester der Säure VI., C₁₇H₂₀O₆ + H₂O, bildet, mehrfach sogar als Hauptprod., so daß er wohl als primäres Reaktionsprod. anzusehen ist. Er ist — neben etwas Säure VI., von der er mit sd. W. getrennt wird — in dem abfiltrierten KCl enthalten u. sicher im Benzolkern verestert. Aus verd. A., F. 175°. Krystallwasser sehr fest gebunden. Ag Salz, C₁₇H₁₈O₆Ag₂, weißer Nd. — Der Trimethylester wird am besten aus dem trockenen Tri-Na-Salz mit (CH₃)₂SO₄ (Wasserbad, Vakuum) dargestellt. Kp.₃ 210—220°. Aus Ä. + PAe., F. 71°. — Durch längere Einw. von k. 3%ig. methylalkoh. HCl gibt VI. ein Estergemisch, aus dem sich eine wahrscheinlich am endständigen CO₂H der Seitenkette veresterte Monomethylestersäure, C₁₆H₁₈O₆, isolieren läßt. Aus W., schm. bei 171°, erstarrt wieder u. schm. dann bei 228°. — Mit sd. 3%ig. methylalkoh. HCl bildet sich wahrscheinlich eine Dimethylestersäure. Säulen aus verd. Essigsäure, F. 139 bis 140°. — Die Ozonspaltung der Säure VI. wurde in Essigester, Chlf. u. der was. Lsg. des neutralen Na-Salzes vorgenommen. Im letzteren Fall reduziert die er-

haltene Lsg. Fehlingsche u. ammoniakal. Ag-Lsg. u. gibt mit AgNO_3 einen Nd. H_2SO_4 fällt 1,3-Dimethyl-2,5-terephthalsäure (vgl. unten), das Filtrat enthält Zwischenprodd. des Abbaus von VI., die durch p-Nitrophenylhydrazin gefällt werden. Ferner wurden Essigsäure u. Aceton als Spaltprodd. der Acetessigsäure nachgewiesen. — Glatter entsteht die Dimethylterephthalsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$, aus der aus alkal. Lsg. mit H_2SO_4 feinverteilt ausgefallten Säure VI. mit 2%ig. KMnO_4 -Lsg. Aus verd. A., F. 301° , wl. in h. W., ll. in Ä., A., Aceton. Sublimierbar. — Ca-Salz, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4\text{Ca} + 8\text{H}_2\text{O}$, sl. in W. — Ba-Salz, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4\text{Ba} + 3\text{H}_2\text{O}$, sl. — Ag-Salz, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4\text{Ag}_2$. — 5-Methylestersäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_4$. Mit CH_3OH u. H_2SO_4 . Nadeln, F. 187° . — 5-Carbonsäureamid, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$. Aus der vorigen Verb. mit NH_3 . Nadeln aus W., F. 246° . — Dimethylester, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4$. Aus dem trockenen Na-Salz der Estersäure mit $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$. Kp. $165-167^\circ$. Blätter aus CH_3OH , F. 73° . — 2-Methylestersäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4$. Durch alkal. Verseifung des Dimethylesters. Nadeln aus W., F. 154° . — Die weit glatter verlaufende Ozonspaltung des Trimethylesters wird in Cyclohexan vorgenommen (Zimmertemp., 15 Stdn.). Das Ozonid ist ein schweres gelbes Öl, nicht explosiv, lebhaft verbrennend. Zers. mit W., Extraktion mit Ä. Das Prod. gibt unter 12 mm erst Acetessigsäuremethylester, dann 1,3-Dimethyl-2,5-terephthalsäuredimethylester, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_6$ (VII.). Nadeln aus Ä. + Pae., dann CH_3OH , F. 52° . Erst tiefrote, bald violett werdende Färbung mit konz. H_2SO_4 in Bzl. — p-Nitrophenylhydrazon, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_2$. Hellgelbe Nadeln aus CH_3OH , F. 166° . — Semicarbazon, $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N}_3$. Prismen u. Blättchen, F. $183-184^\circ$. — Methylestersäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$. Aus VII. mit k. methylalkoh. KOH über das K-Salz. Das CH_3 aus der Seitenkette wird abgespalten. F. 78° , wasserfrei $108-109^\circ$. — p-Nitrophenylhydrazon, $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{N}_3$. Gelb. Aus CH_3OH , dann Eg. + W., Zers. bei 210° . (LIEBIGS Ann. 433. 51-64. 1923. Kiel.) LINDENBAUM.

Rudolf Wegscheider und Neo L. Müller, Über Abkömmlinge der Nitroopiansäure. Während Acetylnitrat auf die ψ -Ester der Opiansäure nur nitrierend wirkt (vgl. Monatshefte f. Chemie 29. 713; C. 1908. II. 1591), gibt Opiansäure selbst, in der 5-fachen Menge Acetanhydrid mit 2-3 Mol. Acetylnitrat unter Kühlung versetzt u. nach $\frac{1}{2}$ Stde. in W. gegossen, 3 Prodd., die sich, wie zu erwarten, von der ψ -Form ableiten. — Nitroopiansäureanhydrid, $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_{12}\text{N}_2$. Wahrscheinlich die Oxylactonform. Weißes Pulver aus Eg., F. 250° . — Nitroopiansäurenitrat, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_9\text{N}_2$ (I., $\text{X} = \text{NO}_2$). Nadeln aus CCl_4 , F. $108-109^\circ$. Gibt mit sd. CH_3OH Nitroopiansäure- ψ -methylester (F. 180°). — Nitroopiansäureacetat, $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_8\text{N}$ (I., $\text{X} = \text{COCH}_3$). Blättchen aus CCl_4 , in dem es weniger l. ist als das Nitrat, F. 136 bis 137° , swl. in W. Wird von sd. CH_3OH erst in Ggw. von HCl in den ψ -Methylester übergeführt. Entsteht auch bei 4-std. gelinden Erhitzen von Nitroopiansäure mit 1 Tl. Na-Acetat u. 2,5 Tln. Acetanhydrid. — Wird jedoch Nitroopiansäure mit 1,5 Tln. Na-Acetat u. 5 Tln. Acetanhydrid 6 Stdn. in einem Bad von 175° erhitzt u. die M. in W. eingetragen, so erhält man das Na-Salz $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_8\text{NNa}$ (II), ein chinoides Nitronsäuresalz. Aus verd. A., Zers. bei $224-226^\circ$, intensiv gelb, ll. in A. u. Phenol, wl. in W., unl. in Bzl. Verpufft beim Erhitzen. — Nitromethylnoropiansäureacetat, $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_8\text{N}$ (III.). Aus II. mit verd. HCl. Blättchen aus Eg., F. 204 bis 205° . — Ag-Salz, $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_8\text{NAg}$. Gelber Nd. Liefert mit CH_3J das Acetat I., woraus die Stellung des Acetyls hervorgeht. — III. geht durch alkal. oder saure Verseifung über in Nitromethylnoropiansäure (F. $201-202^\circ$, rotviolette Färbung mit FeCl_3). Daraus folgt, daß die freie OH Gruppe sich in 5 befindet. — Nitromethylacetylnoropiansäureacetat, $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_9\text{N}$. Aus Nitromethylnoropiansäure u. der 10-fachen Menge CH_3COCl (Wasserbad, 1 Stde.). Blättchen aus CCl_4 , Kristallsystem (nach Messungen von VIKTOR V. LANG†) monoklin, $ac = 129^\circ 18'$, $a : b = 1,173 : 1$. F. 145 bis 146° , sl. in Bzl., wl. in CCl_4 . Keine Rk. mit FeCl_3 . Wird von sd. verd. KOH zu Nitromethylnoropiansäure, von sd. W. zu III. verseift.

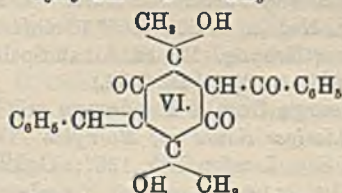
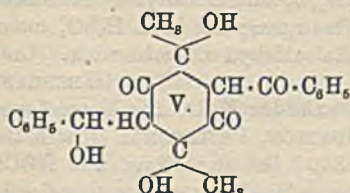
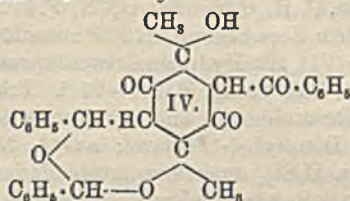
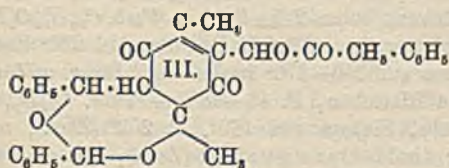
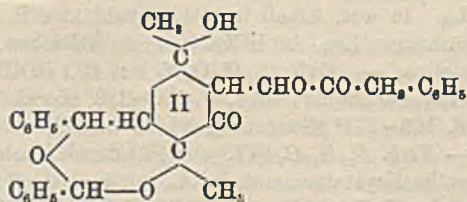
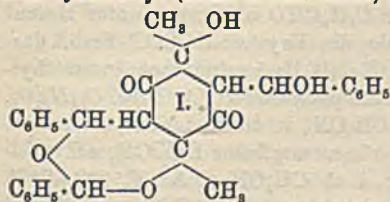
Nitroopiansäure-*n*-methylesterdiacetat. Aus Opiansäure-*n*-methylester in Eg. + Acetanhydrid mit absol. HNO_3 (l. c.). Krystalssystem monoklin, $\alpha = 94^\circ 18'$, $a : b : c = 0.9314 : 1 : 1.1923$. — Im Anschluß an die früher (l. c.) ausgeführte Umwandlung dieser Verb. in den Nitroopiansäure- ψ -methylester mittels HCl in CH_3OH oder CH_3ONa wurden die Verss. jetzt unter Ersatz des CH_3OH durch $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ wiederholt. Sowohl durch kurzes Erwärmen des Diacetats mit nahezu gesätt. alkoh. HCl , als durch Eintragen von $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ -Lsg. in die Bzl.-Lsg. bei 60° wurde Nitroopiansäure- ψ äthylester, F. $94-94,5^\circ$, erhalten. Vff. erblicken darin den Beweis für ihre früher ausgesprochene Vermutung, daß erst das Acetyl durch Alkyl ersetzt u. dann der Lactonring geschlossen wird. — Läßt man auf das Diacetat in Bzl. einen größeren Überschuß von $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ bei 60° einwirken, dunstet ab u. verreibt den Rückstand mit W., so erhält man 2 Verbb. Ungel. bleibt der Nitromethyläthylnoropiansäure- ψ äthylester, $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_7\text{N}$ (IV.). Nadeln aus PAe, F. $87-89^\circ$. Entsteht auch durch gleiche Behandlung des Nitroopiansäure- ψ äthylesters, der demnach als Zwischenprod. gelten muß. — Aus der alkal. Mutterlauge von IV. fällt HCl die Nitromethyläthylnoropiansäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_7\text{N}$. Aus W., F. $174-175^\circ$. Wird auch durch Verseifen von IV. erhalten u. geht in dieses durch Verestern mit A. u. HCl über. Da *o*-Aldehydsäuren bei dieser Veresterungsmethode erfahrungsgemäß ψ Ester liefern, ist obige Auffassung von IV. gerechtfertigt. — Der analoge Methylester, $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_7\text{N}$, bildet Nadeln aus $\text{CH}_3\text{OH} + \text{Ä}$, F. 123° . — Die neue Säure wird durch längeres Erhitzen mit konz. HCl in Nitromethylnoropiansäure übergeführt u. aus dieser durch Äthylierung über das Di-Ag-Salz (vgl. unten) wiedergewonnen, woraus sich die Konst. ergibt. — Der Einfluß des Oxy-lactonrings auf das Methoxyl in 5 erhellt daraus, daß Opian- u. Nitroopiansäure von $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ nicht verändert werden, da sich die Salze der *n*. Form bilden.



Derivv. der Nitromethylnoropiansäure. Mono-K-Salz, $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_7\text{NK}$. Gelb (Nitronsäuresalz?), wl. in W. — Di-K-Salz, $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_7\text{NK}_2$. Scharlachrot, ll. Beide Salze verpuffen beim Erhitzen. — Mono-Ag Salz, $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_7\text{NAg}$. Hellschwefelgelb. — Di-Ag-Salz, $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_7\text{NAg}_2$. Grüngelb, explosiv. — ψ -Methylester, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_7\text{N}$. Mit CH_3OH u. HCl . Nadeln aus CH_3OH , F. $177-178^\circ$, swl. in W. mit gelber Farbe. Färbt sich an der Luft gelb. Gibt ein in W. wl. citronengelbes K-Salz. — *n* Methylester. Aus dem Mono-Ag-Salz mit CH_3J in Bzl. bei Zimmertemp. (6 Tage). Gelbe Nadeln, F. $136-139^\circ$. Gibt mit dem ψ -Ester u. mit Nitroopiansäure starke F.-Depressionen. — Das nicht umgesetzte Ag-Salz gibt mit CH_3J in sd. Bzl. Nitroopiansäure. Das Ag-Salz reagiert also sowohl in der Carbonsäure- wie in der Nitrophenolform. (LIEBIGS Ann. 433. 33-48. 1923. Wien.) LINDENBAUM.

Otto Diels, Zur Kenntnis der aus Aldehyden und 1,2-Diketonen entstehenden Reaktionsprodukte. Eine Kondensation von Aldehyden mit Diacetyl gelingt nicht, da das Diacetyl unter den Reaktionsbedingungen Selbstkondensation zu einem Dimeren erleidet. Nach der Polymerisation reagiert dieses Prod. (1 Mol) mit 3 Mol Aldehyd unter Abspaltung von 1 Mol W. Das mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ erhaltene Prod. u. seine Eigenschaften deuten auf eine Verb. der Formel (I.). Ketonreagenzien versagen. Durch Benzoylierung oder Acetylierung entsteht (II) u. bei weiterer Einw. (III.). Die ungesätt. Verb. (III.), erst mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{NH}_2$, dann mit Säuren behandelt gibt (I.), bei Einw. von Säuren entsteht dagegen aus (III) Verb. (II.), die durch

Alkali in (I) übergeht. (I.) läßt sich oxydieren zu (IV.), das in alkal. Lsg. unter Abspaltung von C_6H_5CHO in (V.) übergeht; auch hier bleiben Ketonreagenzien wirkungslos. Aus (V.) entsteht durch $HCOOH$ Verb. (VI.), die mit Hydroxylamin etc. n. reagiert, u. beim Erhitzen im Vakuum in *Benzaldiacetyl* u. wahrscheinlich Benzoyldiacetyl (nicht nachweisbar) zerfällt.



Versuche (mit Robert Wade Poindexter, Konrad Ilberg, Willy Gädke).
Verb. $C_{19}H_{28}O_6$ (I.) aus Diacetyl, C_6H_5CHO + methylalkoh. KOH bei -10° aus viel sd. Eg. weiße Nadeln, F. 198° (Gelbfärbung, schwache Gasentw.), auf Pt-Spatel erhitzt weißrauchartiger Geruch; swl. in W., wl. in wss. Alkalien, ll. in alkoh. Alkali. Längeres Stehen der alkal. Lsg. bewirkt Abspaltung von C_6H_5CHO u. B. amorpher Prodd. unter Gelb- u. Braunfärbung. In der Hitze erfolgt die Spaltung schneller. Verb. entsteht auch aus dimerem Diacetyl. — *Benzoylverb. von I.* *Verb.* $C_{26}H_{34}O_7$, aus Essigester oder Eg Prismen, F. 192° , beständig gegen Säuren. Mit Alkali Abspaltung von C_6H_5COOH . — *Gesätt. Acetylverb.* $C_{31}H_{40}O_7$ (II.) entsteht neben (III) bei der Acetylierung. Isolierung durch Fällen der Mutterlauge mit W. u. Umkrystallisieren des Nd. aus sd. A.; F. $197-198^\circ$, aus absol. A. viereckige Tafeln oder Prismen. — *Ungesätt. Acetylverb.* $C_{31}H_{38}O_6$ (III.) aus (II.) durch Kochen mit Essigsäureanhydrid; F. 237° , fast unl. in A. u. Ä., l. in Bzl., Chlf., Essigester. Entfärbt $KMnO_4$ in Eg. u. Br in Chlf. l. in Alkalien unter Zusatz von A. Mit Alkali erwärmt B. von C_6H_5CHO u. harziger Prodd. — *Verb.* $C_{31}H_{37}O_6Br$ aus (III.) durch Einw. von Br in Chlf. entstehen 2 Br-Derivv. Isolierung durch Lsg. in sd. Eg. Zuerst sich abscheidende Krystalle aus CH_3OH farblose Nadeln, aus Eg. oder A. schmale Platten, F. 193° . Zweites Bromderiv. *Verb.* $C_{31}H_{37}O_6Br$ aus Eisessig u. Alkohol. Prismen, F. 210° . — Ungesättigter A. aus (III.). *Verb.* $C_{32}H_{40}O_6$, aus (III.) in CH_3OH mit $C_6H_5NH \cdot NH_2$ + Eg. Aus A. alkoholhaltige Prismen, die Alkohol bei 100° im Vakuum abgeben; weißes Pulver, F. $198-203^\circ$ (Gelbfärbung); gel. von wss. Alkali + A. Durch Kochen mit HCl, CH_3COOH oder Propionsäure entsteht (I.). — *Verb.* $C_{30}H_{30}O_6$ entsteht aus dem ungesätt. Alkohol in sd. CH_3OH + Spur HCl. Aus sd. A. (wl.) verfilzte Nadeln, Zers. ab 218° , F. 240° . — *Verb.* $C_{31}H_{38}O_6$ (IV.) aus (I.) (in Eg.) mit HNO_3 (D. 1,4).

Aus Acetonitril umkrystallisiert entsteht *Verb.* $C_{20}H_{20}O_6 \cdot CH_3CN$, scharfkantige Krystalle, die im Vakuum bei 120–140° CH_3CN abgeben. *Verb.* schm. dann bei 203–204° (Zers.). — *Verb.* $C_{22}H_{22}O_6$ (V.) aus (IV.) in Aceton mit methylalkoh. KOH + W.; aus Chlf. verfilzte Nadelchen, aus Ä. + PAe. Nadeln. F. 151–153° (vorheriges Sintern), ll. in Bzl., Aceton, Essigester u. A., wl. in Ä., unl. in PAe. u. Lg. In wss. Alkali farblos l., bald aber B. von C_6H_6CHO u. Harzen unter Braunfärbung. Lsg. in HCOOH gibt Blättchen, die die Krystall-HCOOH-*Verb.* darstellen. — *Verb.* $C_{24}H_{24}O_6N_2$ aus (V.) in CH_3OH mit Hydrazincarbonensäuremethylester, verfilzte Krystalle, F. 130–132° (Zers.). — *Methyläther von (V.)*: *Verb.* $C_{25}H_{24}O_6$, F. 169–171° (Gasentw.); wl. in h. CH_3OH u. CH_3CN , ll. in Essigester u. Aceton. — *Verb.* $C_{22}H_{20}O_6$ (VI.) aus (V.) durch Kochen mit wasserfreier HCOOH, schwefelgelbe Krystallm., unl. in Ä., wl. in Bzl. u. Eg., l. in CH_3OH u. A., F. 238–243°. Oxim, $C_{22}H_{21}O_5N$, aus CH_3CN , F. 221–222°; Semicarbazon, $C_3H_5O_5N_3$, aus CH_3OH Nadeln, Zers. beginnt bei 235° unter Rotfärbung, schm. 245–248°. — *Verb.* $C_{24}H_{24}O_6N_2$ aus (VI.) mit Hydrazincarbonensäuremethylester; aus CH_3OH Prismen, bei 220° Zers. unter Rotfärbung, F. 240–243°. Erhitzen auf 250–270° im Vakuum führt zu Zers. in *Benzaldiacetyl*, aus Lg. citronengelbe Blättchen, F. 46–48°. — *Verb.* $C_{22}H_{22}O_6$ aus Diacetyl + Furfurol; aus A. Nadeln, Sintern bei 180°, F. 203° (Zers.); mit konz. H_2SO_4 dunkelpurpurrote Färbung, bald braun werdend (Zers.), mit w. wss. Alkali B. von Furfurol u. Harz. — *Verb.* $C_{23}H_{24}O_6$ aus Diacetyl + Anisaldehyd, aus Eg. Nadeln, F. 203–205° (Gelbfärbung u. Gasentw.); mit konz. H_2SO_4 intensive Carminrotfärbung. Mit sd. Alkali Spaltung in Anisaldehyd u. Verharzung. (LIEBIGS Ann. 434. 1–20. 1923. Kiel.)

HABERLAND.

George Gerald Henderson und John Alexander Mair, *Die Einwirkung von unterchloriger Säure auf Bornylen*. (Vgl. HENDERSON, HEILBRON u. HOWIE, Journ. Chem. Soc. London 105. 1367; C. 1914. II. 534.) Bei der Einw. von HOCl auf *Bornylen* entstehen neben *Bornylenchlorhydrin* ein *Chlorcamphan* u. ein höher chloriertes Prod., das mit Zn u. A. ebenfalls in Camphan übergeht. Das *Bornylenchlorhydrin* unterscheidet sich vom *Camphenchlorhydrin* durch seine Rk. mit alkoh. Kali, bei der im 1. Falle Isocampbenilanaldehyd, im 2. Falle jedoch augenscheinlich ein *Glykol* $C_{10}H_{16}(OH)_2$ entsteht.

Versuche. *Bornylenchlorhydrin*, $C_{10}H_{17}OCl$, aus CH_3OH Krystalle F. 99 bis 101° u. schwach borneolartigem Geruch, swl. in W., leicht flüchtig mit Wasserdämpfen, ll. in organ. Lösungsm. — *p-Nitrobenzoat*, $C_{17}H_{20}O_4NCl$, aus A. Blättchen F. 152°, ll. in Ä. oder k. A., wl. in Bzl. oder PAe. — Das *Bornylenchlorhydrin* liefert bei Red. mit Zn in CH_3OH Borneol, bei der Oxydation mit CrO_3 in Eg. das gleiche Prod., $C_{10}H_{16}OCl$, vom F. 131–132°, wie *Camphenchlorhydrin*, augenscheinlich β -*Chlorcampher*. — *Di-p-nitrobenzoat des Glykols* $C_{10}H_{16}(OH)_2$, $C_{24}H_{24}O_8N_2$, krystallin. M. vom F. 103–105°, Ausbeute sehr gering. — *Chlorcamphan*, $C_{10}H_{17}Cl$, Krystalle F. 71–73°, sl. in organ. Lösungsm., flüchtig mit Wasserdämpfen. Das Prod. ist wahrscheinlich noch unrein. (Journ. Chem. Soc. London 123. 1155–61. 1923. Glasgow, Univ.)

OHLE.

John Read und Henry George Smith, *Piperiton*. Teil V. *Die Charakterisierung und Racemisierung von l-Piperiton*. (IV. vgl. Journ. Chem. Soc. London 121. 1863; C. 1923. I. 1274.) Die einzige anwendbare Methode für die Darst. von *Piperiton* mit hohem Drehvermögen besteht in der Dest. des äth. Öles unter vermindertem Druck. Vf. geben die Konstanten des auf diese Weise gewonnenen d- u. l-Piperitons. *d-Piperiton* aus *Andropogon Iwarancusa*, Kp_{20} 116–118,5°, D_4^{20} 0,9344 (Vak.), $n_D^{20} = 1,4848$, $[\alpha]_D^{20} = +49,13^\circ$, *l-Piperiton* aus *Eucalyptus dives*, Kp_{18} 109,5–110,5°, D_4^{20} 0,9324, $n_D^{20} = 1,4848$, $[\alpha]_D^{20} = -51,53^\circ$, *d, l-Piperiton* aus *E. dives*, regeneriert aus reinem d,l- α -Semicarbazon, Kp_{18} 113°, D_4^{20} 0,9331, $n_D^{20} = 1,4845$, $[\alpha]_D^{20} = \pm 0,00^\circ$. Die Racemisierung des aktiven Ketons tritt

durch Wärme u. Alkalien schneller ein als durch Säuren. Dementsprechend wurde in saurer Lsg. durch Einw. von Hydroxylamin auf l-Piperiton vorwiegend ein stark rechtsdrehendes Oxim erhalten, während in entsprechender alkal. Lsg. in 80%ig. Ausbeute ein opt-inakt. Hydroxylaminoxim entstand. Letzteres besteht aus mindestens 2 isomeren Verbb., die beide einen höheren F. besitzen, als früher (Journ. Chem. Soc. London 119. 783; C. 1921. III. 732) angegeben.

Experimentelles. *rac. Piperiton*, aus l-Piperiton durch 3-std. Erhitzen auf 200° oder aus l-Piperiton (1 Mol.) u. KOH (1,2 Mol.) in sd. A. (190 ccm) 40 Min. lang. — Beinahe vollständige Racemisierung ($[\alpha]_D^{20} = -0,09^\circ$) wurde auch erreicht durch Schütteln von l-Piperiton mit gesätt. wss. Lsg. von SO_2 bei gewöhnlicher Temp. bis zur völligen Lsg. — *d,l-Piperiton- α -hydroxylaminoxim*, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$, aus dem opt-inakt. Oxim durch fraktionierte Krystallisation aus Aceton, aus A. Nadeln oder manchmal dunkle, krystallin. Knoten, F. 176°, unl. in W., ll. in verd. Säuren, leichter l. als das auf diese Weise ebenfalls isolierte *d,l-Piperiton- β -hydroxylaminooxim*, Nadeln, F. 185—186°. *Di-p-nitrobenzoylderiv. des α -Oxims*, $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{N}_4$, aus A. federartige Nadeln, F. 165—166°, unl. in verd. Säure oder Alkali, gibt keine Farbrkk. (Journ. Chem. Soc. London 123. 2267—72. 1923. Univ. Sydney.) BOCK.

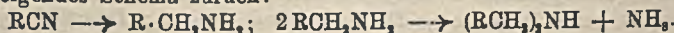
H. Mark und K. Weissenberg, *Notiz über das Gitter des Triphenylmethans*. Vff. durchleuchten einen Triphenylmethankrystall, indem sie diesen in Richtung der Nadelachse u. in Richtung zweier weiterer zueinander senkrechten Achsen drehen. Aus der „Schichtlinienbeziehung“ berechnen sie $a = 15,16 \text{ \AA.}$, $b = 26,25 \text{ \AA.}$, $c = 7,66 \text{ \AA.}$ mit 8 Molekülen im Elementarparallelepiped. Dieser Befund steht mit dem von BECKER u. ROSE (Ztschr. f. Physik 14. 369; C. 1923. I. 1579) angegebenen nicht in Einklang. (Ztschr. f. Physik 17. 347—50. 1923. Berlin-Dahlem. Kaiser WILHELM-Inst. f. Faserstoffchemie.)

BECKER.

Karl Becker und Herta Rose, *Bemerkung zu der „Notiz über das Gitter des Triphenylmethans“ von H. Mark und K. Weissenberg*. (Vgl. vorst. Ref.) Vff. wenden gegen den Befund von MARK u. WEISSENBERG ein, daß sie derartig große Röntgenperioden nicht gemessen haben u. daß eine Auswertung aus der „Schichtlinienbeziehung“ allein als nicht eindeutig erscheint. (Ztschr. f. Physik 17. 351—52. 1923. Berlin-Dahlem.)

BECKER.

Karl W. Rosenmund und E. Pfankuch, *Über die katalytische Reduktion mehrfacher Kohlenstoff-Stickstoff-Bindungen*. Katalyt. Red. von Benzaldoxim u. acetat ergab Dibenzylamin. Aus Benzophenonoxim u. Benzophenonoximacetat, $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$, F. 69—70°, entstand Benzhydrylamin, Chlorhydrat $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{NCl}$, aus konz. HCl F. 270°, Nitrat 200—201°. In beiden Fällen zeigte sich, daß die Hydrierung beim Oximacetat leichter stattfindet, bezw. bessere Ausbeuten liefert als beim Oxim. — Red. von Benzonitril in Eg. mit Pd lieferte Benzylamin. — Aus Benzylcyanid in Eg. + 2%ig. Eg.-HCl + Pd-BaSO₄ entstand β -Phenyläthylamin. — Di-p-oxyphenyläthylamin, $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}$, durch Red. von p-Oxybenzylcyanid in Eg. aus A. + W. Tafelchen, F. 190°, wl. in W., l. in NH_4OH u. Ä., ll. in A. u. Aceton, unl. in Bzl. Chlorhydrat, $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{NCl}$, Nadeln, ll. in W., wl. in CH_2OH u. A., swl. in k. Aceton, F. 221—223°, wss. Lsg. gibt keine Rk. mit FeCl_3 ; mit MILLON'S Reagens Rotfärbung. Auf Zusatz von Chinolin entsteht bei der Red. neben dem sekundären Amin auch p-Oxyphenyläthylamin. Die B. sekundärer Amine führen Vff. auf folgendes Schema zurück:



Zusatz von Chinolin wirkt der Abspaltung von NH_3 entgegen, es kann sich daher auch teilweise primäres Amin bilden. — o-Chlorbenzylamin aus o-Chlorbenzonnitril in Eg. + etwas konz. H_2SO_4 ; bei Zusatz von CH_3COONa entsteht Benzylamin. — Helianthin in Eg. + CH_3COONa ergab durch Hydrierung Sulfanilsäure u. p-Amino-N-dimethylanilin. — Aus Benzalazin u. o-Oxybenzalazin entstehen Benzyl-

amin bzw. *p*-Oxybenzylamin. — Red. von Benzalanilin in Eg. ergab Anilin u. vermutlich Toluol. — Durch Hydrierung von Benzophenonanil entstanden Anilin u. Diphenylmethan neben geringen Mengen Benzhydrol u. Benzophenon. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 2258—62. 1923 Berlin, Univ.) HABERLAND.

K. W. Rosenmund und G. Langer, *Über den Einfluß der Trägersubstanzen auf die Wirksamkeit von Katalysatoren*. Es wurden Verss. über die Hydrierung von Zimtsäure mit Pd, das auf verschiedenen Substanzen niedergeschlagen war, angestellt. In nachstehender Reihenfolge stieg die Aktivität des Katalysatorpräparats: 1. Kieselgur (rein), 2. Knochenkohle, 3. Kieselgur techn., 4. Bimsstein, 5. Bariumsulfat, 6. Blutkohle. Vergiftung mit As_2O_3 oder CO ergab nachstehende Reihenfolge 1,3,5,4,2,6 bzw. 1,5,3,2,4,6. Bei Vergiftung durch As_2O_3 oder CO erwies sich demnach Kieselgur (rein) als die Substanz von geringster Wirksamkeit u. größter Empfindlichkeit, während Blutkohle die größte Aktivität u. geringste Giftempfindlichkeit besitzt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 2262—64. 1923. Berlin, Univ.) HABERLAND.

John Missenden, *Die Aminonaphtholpolysulfosäuren*. Die beiden, zuweilen als identisch betrachteten *L*-Säuren, denen die 1,8,2,5- u. 1,8,2,? Stellungen zukommen, unterscheiden sich in ihrem Verh. gegen $FeCl_3$. Die eine liefert eine techn. unbrauchbare braune Farbe, die andere eine grüne, die mit $CH_3 \cdot CO_2Na$ einen brauchbaren Farblack bildet (Mengen: 10 Al $_2$ (SO $_4$) $_3$, 3,5 $FeCl_3$, 5 $N_2 \cdot CO_2$, 3,5 *L*-Säure, 3 $CH_3 \cdot CO_2Na$, 2 Alkalilauge, 4 HCl). — Die 1,7,4,?-Disulfosäure, der Vf. die 1,7,4,6 Stellung zuschreibt, gibt mit $FeCl_3$ eine besonders lichtechte, grüne Farbe. — Die 2,3,6,8-Disulfosäure bildet ein Acylderiv., das unbeständige, blaßgelbe Azofarbstoffe liefert. Gibt mit $FeCl_3$ ein schwach bläuliches Grün. — An Hand deutscher u. brit. Patente beschreibt Vf. kurz Darst. u. Eigenschaften der Aminonaphtholtrisulfosäuren. (Chem. Trade Journ. 73. 362—63. 1923.) NITSCHÉ.

L. Claisen, *Über C-Alkylierung (Kernalkylierung) von Phenolen*. Ausgehend von der Beobachtung, daß bei der Darst. des Phenolallyläthers aus Phenol, Allylbromid u. K_2CO_3 (LIEBIG Ann. 418. 78; C. 1919. I. 1015) immer etwas Allylphenol gebildet wird u. bei den Homologen des Allylbromids diese Nebenrk. noch stärker hervortritt, hat Vf. an einer Reihe weiterer Beispiele feststellen können, daß unter bestimmten Bedingungen auch die einwertigen Phenole der Benzol- u. Naphthalinreihe der direkten C-Alkylierung zugänglich sind. Die Resultate lassen sich wie folgt zusammenfassen: 1. Ungesätt. Alkyle sind zum Eintritt in den Kern geneigter als gesätt., mit ihnen lassen sich auch solche Phenole im Kern alkylieren, bei denen dies bisher nicht möglich war. Ebenso verhält sich Benzyl, entsprechend seiner dem Allyl verwandten Konst. u. entgegen der von KAUFLEB (Monatshefte f. Chemie 21. 1003 [1900]) vertretenen Ansicht. — 2. Der Verlauf der Rk. hängt vom Medium ab. In A., CH_3OH , Aceton bilden sich fast nur Phenoläther, in nichtdissoziierenden Medien (Bzl., Toluol) vorwiegend oder ausschließlich C-Alkylderivv. — 3. Das Alkyl tritt mit Vorliebe in die o-Stellung zum OH. Ob bei Besetzung dieser die *p*-Stellung das Alkyl aufnimmt, wurde noch nicht festgestellt.

Die folgenden Verbb. wurden aus den Na-Phenolaten u. den Alkylbromiden in Bzl. oder Toluol erhalten. — *Allylphenol*. Ausbeute ca. 70%, neben Phenolallyläther u. wenig *Diallylphenol*. — *Allyl-p-kresol*. Ausbeute ähnlich. Gibt bei weiterer Alkylierung mit guter Ausbeute *o,o*-*Diallyl-p-kresol*. — *o*-(α,γ -*Dimethylallyl*)-*p-kresol*. Fast ausschließlich C-Alkylierung. Kp_{10} 134—136°. Geht mit Säure in ein alkal. unl. Isomeres, Kp_{10} 244°, über. — *o-Cinnamylphenol*. In Bzl. fast reine C-Alkylierung. F. 56°, Kp_{10} 214°. (In A. bildet sich fast reiner *Phenolcinnamyläther*, F. 65—66°.) — *o-Cinnamyl-p-kresol*. Dickes Öl, Kp_{10} 218—220°. *Phenylcarbaminat*, F. 124,5—125°. — *o-Benzylphenol*. F. 21°, Kp_{10} 312°. — *o-Benzylguajacol*. Aus-

beute nur 20% (neben dem O-Äther). F. 38°, Kp.₁₈ 195°. — *o*-Benzyl- α -naphthol. Ausbeute 50%. Nadelchen, F. 73,5–74°, Kp.₁₈ 237–240°. — *o*-Benzyl- β -naphthol. Ausbeute 60–70%. F. 111–112°. Acetylverb., F. 65–65,5°. Benzoylverb., F. 97°. (Ztschr. f. angew. Ch. 36. 478–79. 1923. Godesberg.) LINDENBAUM.

Archibald Edwin Goddard, *Organoderivate des Thalliums*. Teil VI. *Verbindungen des Typs R₂TlX*. (V. vgl. Journ. Chem. Soc. London 121. 36; C. 1922. IV. 1074.) Vf. stellt einige Diphenylthalliumsalze der Fettsäurereihe dar. In den sauren Salzen steigen die FF. mit zunehmendem Mol.-Gew., in der Reihe der neutralen Salze fallen sie dagegen. — Die Rkk. der Thalliumdialkylhydroxyde mit Nitrophenolen wird auf die Nitronaphthole u. Nitrosoverb. ausgedehnt, wobei die entsprechenden Oxyde, in letztem Falle unter Umlagerung der Nitrosophenole in die entsprechenden Chinomonoxime, entstehen. — Ferner werden die Umsetzungen von TlCl₃ mit Organoverbb. des Hg, Sb, As, Sn u. Pb untersucht mit dem Ergebnis, daß Verb. vom Typus R₂M (R = Alkyl oder Aryl, M = Metall, X = Halogen) R₂MX₂ u. R₂TlX liefern; R₂MX u. R₂MR' liefern TlCl, R₂MX₂, bzw. R₂MX; R₂MR' liefert R'MX₂ u. R₂TlX, wobei R' das Radikal mit niedrigerem Mol.-Gew. bedeutet; R₂MX₂ tauscht mit TlCl₃ lediglich das Halogen aus. — Thalliumdiphenylchlorid wird durch JCl zu Chlorbenzol, TlCl₃ u. J₂ abgebaut.

Versuche. Die *Diphenylthalliumsalze* wurden dargestellt durch Kochen von Diphenylthalliumbromid mit den entsprechenden Säuren in Toluol in Ggw. von Ag₂O. *Saures Propionat*, C₁₈H₂₁O₄Tl, Nadeln F. 164°, l. in Chlf., h. A., Pyridin, Essigester oder Egl., zl. in sd. W., unl. in Ä. oder PAe. — *Saures Valerat*, C₁₂H₁₅O₄Tl, Nadeln F. 176° meist ll., unl. in PAe. oder k. W. — *Saures Butyrat*, C₂₀H₂₅O₄Tl, Nadeln F. 171°, unl. in PAe., sonst ll. Aus Aceton mit PAe. krystallisiert das *neutrale Salz*, C₁₈H₁₇O₃Tl, F. 230°. — *Saures n-Hezat*, C₂₄H₃₃O₄Tl, Nadelrosetten F. 191°, *neutrales Salz*, F. 208°. — *n-Octat*, C₂₀H₂₅O₃Tl, Nadeln F. 195°, ist von allen Salzen am wenigsten l. — *p-Nitrobenzoat*, C₁₉H₁₄O₄NtI, gelbe Nadeln F. 228°, meist l., unl. in Chlf., CCl₄, PAe. — *o-Brombenzoat*, C₁₉H₁₄O₃BrTl, Platten F. 243°, unl. in Ä. u. PAe. — *m-Brombenzoat*, Platten F. 247°, ll. in Pyridin oder Toluol, zl. in Essigester, wl. in Aceton, sonst unl.

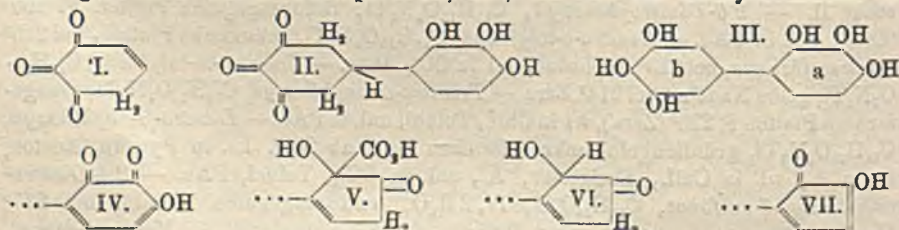
Die *Oxyde der Diphenylthalliumverb.* mit Nitrophenolen, bzw. Nitrosophenolen wurden durch Kochen der beiden Komponenten in alkoholhaltigen W. dargestellt. *o-Nitrophenoxyd*, C₁₈H₁₄O₃NtI, orangegelbes Krystallpulver F. 247° ll. in Pyridin, wl. in Aceton, A., Toluol, Ä., sd. W., unl. in CCl₄, Essigester. — *p-Nitrophenoxyd*, gelbe Nadeln F. 251° (Zers.), unl. in A., Ä., Chlf., wl. in Essigester. — *1,2-Naphthochinon-1-oximat*, C₁₀H₁₀O₃NtI, mkr. grüne Nadeln F. 238°, unl. in W. — *Trinitro-m-tolyloxyd*, C₁₉H₁₄O₇N₃Tl, gelbe Nadeln F. 231°. — *Trinitro- α -naphthoxyd*, C₂₃H₁₄O₇Tl, orangegelbe Nadeln F. 232°.

Deriv. des Thalliumdiäthyls. *Thalliumdiäthylhexanitrodiphenylamin*, C₁₆H₁₄O₃N₇Tl, carminrote Platten mit violettem Glanz, F. 224°, unl. in Toluol, PAe., Chlf. — *p-Benzochinonoximat*, C₁₀H₁₄O₃NtI·C₆H₄O₂N, blauschwarze Nadeln mit violettem Glanz, l. in W. oder Pyridin, wl. in A. mit brauner Farbe, sonst unl. — *1,2-Naphthochinon-1-oximat*, C₁₄H₁₀O₃NtI, aus A. tiefgrüne Nadeln F. 217°, unl. in PAe., sonst ll. — *2,6-Dinstrophenoxyd*, C₁₀H₁₀O₃N₂Tl, tieforangegele Platten F. 190° (Zers.), unl. in PAe. — *Dinitro-*o*-tolyloxyd*, C₁₁H₁₀O₃N₂Tl, bräunliche Platten, bei 215° Schwarzfärbung, bei 219° Explosion, unl. in CCl₄, PAe. — *Trinitro-m-tolyloxyd*, C₁₁H₁₄O₇N₃Tl, gelbe Nadeln, bei 214° Zers. — *Trinitro- α -naphthoxyd*, C₁₄H₁₄O₇N₃Tl, orangefarbige Platten F. 220° (Zers.), wl. in Chlf., Toluol, unl. in PAe. — *Dinstro- β -naphthoxyd*, C₁₄H₁₀O₃N₂Tl, grünlichgelbe mkr. Blättchen Zers. ab 208°. Ll. in Pyridin, Aceton, zl. in A., wl. in Chlf., Essigester, Ä., unl. in CCl₄, Toluol, PAe. — *2,4-Dinitro-naphthoxyd-7-sulfonat*, C₁₈H₁₄O₈N₂STl, 2H₂O, mattorangegele Nadeln, bei 217° Dunkelfärbung, l. in Aceton u. w. Pyridin, zl. in A., sonst unl. — *Mercuridipropyl*,

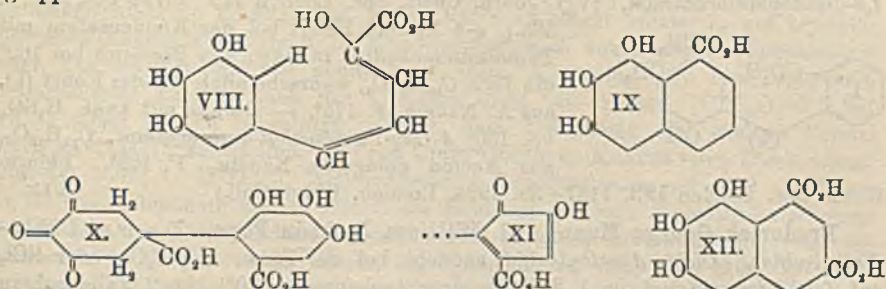
C_6H_4Hg , aus n-Propyl-MgBr u. $HgBr_2$, Kp. 189—191°. Mit $TiCl_3$ entstehen $TiCl$, $Ti(C_2H_5)_2Cl$ u. HgC_2H_5Cl . Aus *Mercuridiisoamyl* u. $TiCl_3$: $TiCl$, Isoamyl- $HgCl$, Nadeln F. 86°. Aus *Mercuridibenzyl* u. $TiCl_3$: $TiCl$, Benzyl- $HgCl$, F. 104°, neben Spuren von Dibenzyl. — Aus *Mercuribenzyläthyl* u. $TiCl_3$: $TiCl$, C_2H_5HgCl (F. 192°) C_7H_7HgCl , F. 104—105° u. Benzaldehyd. — Aus *2-Jodmercurithiophen* u. $TiCl_3$: $TiCl$, 2-Chlormercurithiophen, F. 183° u. J. — Aus *Triphenylstibindichlorid* u. $TiCl_3$: $TiCl$, metall. Sb. — *Tri-p-xylylstibin*, $C_{24}H_{27}Sb$, aus p-Xylyl-MgBr u. $SbCl_3$, Nadeln F. 174,5°, ll. in Bzl., Chlf., sd. Eg., zl. in h. Aceton, wl. in Ä. oder A. Mit $TiCl_3$: $TiCl$ Tri-p-xylylstibinchlorid, $C_{24}H_{27}Cl_2Sb$, krystallin. Pulver, F. 230 bis 231°, meist ll., zl. in Pyridin, unl. in PAe. — Aus *Tri-p-xylylarsin* u. $TiCl_3$: $TiCl$, p-Xylylarsinochlorid, Nadeln F. 63°. — *Tri-m-xylylarsin* liefert ebenfalls $TiCl$ u. m-Xylylarsinochlorid, F. 44°. — *Sn-Triäthylchlorid* u. $TiCl_3$: $TiCl$, u. Sn-Diäthylchlorid. — *Sn-Diäthyljodid* u. $TiCl_3$: metall. Ti, J, Sn-Diäthylchlorid, Nadeln F. 83°, u. JCl. — *Sn-Dimethyldiäthyl* u. $TiCl_3$: $TiCl$, Diäthylthalliumchlorid u. Dimethyl-Sn-chlorid, F. 90°. — *Tri-m-xylylblei*, $C_{24}H_{27}Pb$, aus p-Xylyl-MgBr u. $PbCl_2$, hellgelbes krystallin. Pulver vom F. 233,5° unter Abscheidung von Pb. L. in Chlf., Toluol, wl. in Aceton PAe. oder Pyridin. Seine Lsgg. scheiden aus alkoh. $AgNO_3$ + Ag_2O ab. Mit $TiCl_3$ entsteht neben $TiCl$ Di-m-xylylbleichlorid, $C_{16}H_{16}Cl_2Pb$, aus Bzl. Nadeln. (Journ. Chem. Soc. London 123. 1161—72. 1923. Birmingham, Univ)

OHLE.

Richard Willstätter und Hugo Heiss, *Über die Konstitution des Purpurogallins*. Drei Verbb. bedürfen der Aufklärung: 1. Das durch verschiedenartige Oxydation des Pyrogallols über ein dunkelfarbiges, offenbar chinhydronartiges Zwischenprod. entstehende *Purpurogallin*, $C_{11}H_8O_6$, das 4 Hydroxyle u. eine mit den üblichen Bkk. nicht nachweisbare CO-Gruppe enthält. 2. Die aus Gallussäure(ester) unter Austritt eines Carboxyls entstehende *Purpurogallincarbonsäure(ester)*. 3. Das aus Purpurogallin mit KOH gebildete isomere *Purpurogallon*, eine Trioxynaphthalincarbonsäure. — Die B. des Purpurogallins ist wie folgt zu erklären: Die erste Phase der Oxydation bildet das 3-Oxy-o-chinon, das auch als Triketocyclohexen (I.) aufgefaßt werden kann. Es addiert Pyrogallol zu II., das sich aber sofort zum 2,3,4,3',4'5'-Hexaoxydiphenyl (III.) stabilisiert. (Bei den folgenden Formeln ist der unverändert bleibende Kern b fortgelassen) Das aus III. hervorgehende Chinon IV. — das tieffarbige Zwischenprod., da chinoid u. hydrochinoid zugleich — unterliegt einer Art Benzilsäureumlagerung unter B. von V., das als β -Keton-säure CO_2 verliert u. in VI. übergeht. Letzteres wird schließlich zu *Purpurogallin* (VII.) oxydiert, das sich als wl. ausscheidet, aber nicht als Endprod. der Oxydation anzusehen ist, vielmehr, da es die OH-Triade des Pyrogallols enthält, in alkal. Lsg. sehr oxydabel ist. Die Formel läßt verstehen, daß die 3 OH-Gruppen des Pyrogallolkerns leicht, die vierte im Fünfkern dagegen schwer alkylierbar sind, ferner daß die CO-Gruppe reaktionsträge sein muß. — Beim Erhitzen mit KOH wird VII. wahrscheinlich zu VIII. aufgespalten, aus dem durch erneuten Ringschluß das *Purpurogallon* (IX.), eine 6,7,8-Trioxo- α -naphthoesäure, hervorgeht. — Gallussäure geht über das Zwischenprod. X., das, um sich zur Trioxybenzolform zu



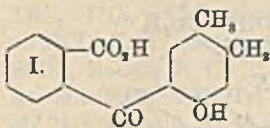
stabilisieren, das Carboxyl abstoßen muß, in die *Purpurogallincarbonsäure* (XI.) über. Deren Isomerisationsprod. ist die *Purpurogalloncarbonsäure* (XII.). — Die Oxydation des Gallussäureesters zum *Purpurogallincarbonsäureester* zeigt noch deutlicher die für die Purpurogallinbildung unvermeidliche Abspaltung einer Carboxylgruppe.



Versuche. *Purpurogallin*, $C_{11}H_8O_6$ (VII.), ist nicht nur mit H_2O_2 in Ggw. von Peroxydase (vgl. WILLSTÄTTER u. STOLL, LIEBIGS ANN. 416. 46; C. 1919. I. 34), sondern auch nach dem älteren Verf. von HOOKER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20. 3259) mit ca. 70% Ausbeute erhältlich, wenn man mit der berechneten Menge Alkali in Form von Bicarbonat u. nur $2\frac{1}{2}$ Mol. K_2FeCy_6 arbeitet. Ansatz: 20 g Pyrogallol in 500 ccm W., 131 g K_2FeCy_6 , 33,3 g $NaHCO_3$ in 850 ccm W. Temp. 5–6°, intensiv rühren. Die nach Zusatz des 1. u. 2. Mol. K_2FeCy_6 jeweils isolierten Prodd. sind besonders rein. — Mit einem größeren Überschuß von Pyrogallol wird das Purpurogallin so vollkommen vor weiterer Oxydation geschützt, daß sich seine Darst. zur Best. des O-Verbrauchs eignet. Die Rk. entspricht quantitativ der Gleichung: $2C_6H_6O_3 + 3O + H_2O = C_{11}H_8O_6 + CO_2 + 3H_2O$. Purpurogallin bildet gelb- u. dunkelrote rhomb. Prismen mit Pinakoid. F. 272–273,5° (Zers.) bei raschem Erhitzen, sonst Zers. ohne F. 100 ccm der äth. Lsg. enthalten bei Zimmertemp. 0,17–0,21 g. Zl. in A., ll. in Aceton, sll. in Pyridin. Gibt mit Alkali in Ggw. von O_2 eine prächtig blaue Lsg. Aus der äth. Lsg. nimmt verd. Soda den Farbstoff mit tiefgelber Farbe auf, die an der Luft über grün in indigoblau übergeht u. dann mißfarbig wird. Das blaue Farbsalz dürfte einer merichinoiden Oxydationsstufe entsprechen. Die Carbonsäure XI. verhält sich ebenso. — *Purpurogallinmonomethyläther*, $C_{12}H_{10}O_6$. (Die CH_3 -Gruppe befindet sich an einer der beiden äußeren OH-Gruppen des Sechsrings.) Durch Oxydation eines Gemisches von Pyrogallol u. 6–12 Mol. seines 1-Methyläthers mit H_2O_2 in Ggw. von Peroxydase. Die Ausbeute hängt nur vom Pyrogallol ab. Ferner aus Pyrogallol u. überschüssigem Methoxy-o-chinon ohne Zusatz eines besonderen Oxydationsmittels, indem ein Teil des Chinons oxydierend wirkt. Rotgelbe rhomb. Prismen aus Ä., F. 182–183°. Gibt mit Soda an der Luft blaue bis rotviolette, mit rauchender HNO_3 rotviolette Färbungen. Wird von CH_3N_3 nur zum Trimethyläther methyliert. — *Purpurogallincarbonsäuremethylester*, $C_{12}H_{10}O_7$. Aus Gallussäuremethylester in verd. CH_3OH mit 2,5%ig. H_2O_2 in Ggw. von Peroxydase (kleine Ansätze). Dunkelbraunrote, schwach pleochroit. rhomb. Prismen aus Aceton oder CH_3OH , Zers. bei 260–270°, wl. in W., Ä., zl. in A., CH_3OH , ll. in Aceton. Gibt dieselben Farbkk. wie VII. — Ein durch Verestern von Purpurogallincarbonsäure dargestelltes Vergleichspräparat war bei sonstiger Identität krystallograph. verschieden, monoklin oder triklin, stark pleochroit. (citronengelb zu braungelb). — *Purpurogallintetramethyläther*, $C_{16}H_{16}O_6$. Purpurogallin wird mit CH_3N_3 in Acetonlsg. in den Trimethyläther u. dieser mit $(CH_3)_2SO_4$ u. 65%ig. KOH vorsichtig erhitzt. Rhomb. Blättchen aus CH_3OH , F. 93°, in Ä. schwerer l. als VII., ll. in

Aceton. 100 ccm b. A. lösen 1,6 g. Reagiert nicht mit NH_4OH . Wird von sd. HJ, D. 1,7, in den Trimethyläther (rhomb. pleochroit. Prismen, F. 175—177°) zurückgeführt. (LIEBIGS Ann. 433. 17—33. 1923. München.) LINDENBAUM.

Arthur Fairbourne und John Mildred Gauntlett, *Synthese von 4-Oxy-1,2-dimethylanthrachinon*. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 119. 1573; C. 1922. I.



563.) *o*-4-Xylenol liefert bei der Kondensation mit *Phthalsäureanhydrid* in Ggw. von Borsäure bei 160° die Verb. $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4$, wahrscheinlich von der Konst. (I.), aus A. Nadeln, F. 175°. — Daraus mit konz. H_2SO_4 bei 100° 4-Oxy-1,2-dimethyl-anthrachinon, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_5$, aus Aceton goldgelbe Nadeln, F. 169°. (Journ.

Chem. Soc. London 123. 1137—39. 1923. London, Kings Coll.) OHLE.

Frederick George Mann und William Jackson Pope, *Die α, α' -Dichlor-dialkylsulfide*. Dichlordimethylsulfid entsteht bei der Einw. von S_2Cl_2 oder SCl_2 auf Trithioformaldehyd, im 1. Falle in einer Ausbeute von 70%, im 2. Falle nahezu quantitativ. Dagegen reagiert Trithioformaldehyd nicht mit PCl_5 in Ggw. von ZnCl_2 . Auch α -Trithioacetaldehyd liefert auf den obigen Wegen α, α' -Dichlordiäthylsulfid, jedoch unter gleichzeitiger B. von Diäthylidentrissulfid, $\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2\text{S}$, das mit CH_3J oder α, α' -Dichlordiäthylsulfid β -Trithioacetaldehyd liefert.

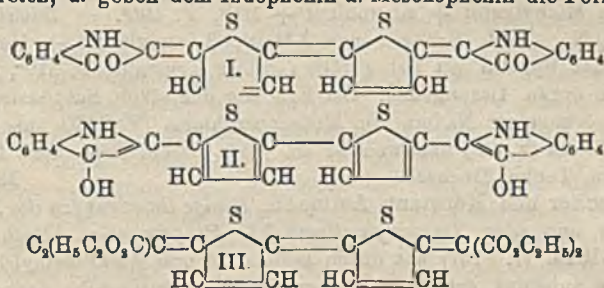
Versuche. α, α' -Dichlordimethylsulfid, $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2\text{S}$, Kp.₁₈ 57,5—58,5°, D.¹⁴ 1,4144, erstarrt erst in einer Kältemischung von fester CO_2 u. Ä. Hat keine Hautwrkg. — α, α' -Dichlordimethylsulfoxyd, $\text{C}_2\text{H}_4\text{OCl}_2\text{S}$, aus dem Sulfid mit konz. HNO_3 unterhalb 0°; aus CCl_4 Platten, F. 40°. — α, α' -Dichlordimethylsulfon-*p*-toluolsulfonylimin, $(\text{ClCH}_2)_2\text{S}:\text{N}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3 = \text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_2\text{NCl}_2\text{S}_2$, aus dem Sulfid mit Chloramin T; aus Bzl. Nadeln, F. 102°. — Äthyltetrahydrothiophen-3,4-tetracarbonsäureäthylester, $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_8\text{S}$, durch Kondensation von äthantetracarbonsäurem Äthyl u. α, α' -Dichlordimethylsulfid mittels NaOC_2H_5 in sd. A., visköses Öl vom Kp.₁₅ 220—223°. Wird von verd. H_2SO_4 oder wss. alkoh. KOH kaum angegriffen. — α, α' -Dichlordiäthylsulfid, $\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2\text{S}$, Fl. von unangenehem schimmeligem Geruch, ohne Hautwrkg., Kp.₁₆ 56—57°, Kp.₂₇ 66,5—67,5°, Kp.₄₁ 76—77°, D.¹⁴ 1,1992. Erstarrt in einer Mischung aus fester CO_2 + Ä., wird mit HNO_3 vollständig zers. — α, α' -Diäthoxydiäthylsulfid, $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}$, Kp.₃₁ 87—87,5°. Wird von k. konz. HNO_3 heftig oxydiert. — Diäthylidentrissulfid, $\text{C}_4\text{H}_8\text{S}_3$, mattgrüne Fl., Kp.₁₄ 89—90°, mit k. konz. HNO_3 sofortige Oxydation unter S_2 -Abscheidung. Mit rauchender HNO_3 Entflammung. — Thialdin reagiert mit S_2Cl_2 in Cl_4 bei 0° sehr heftig unter HCl-Entw. u. Abscheidung einer rötlichschwarzen M. — β -Trithiobenzaldehyd, reagiert mit S_2Cl_2 bei 100° ohne HCl-Entw., wobei eine geringe Menge eines roten Öls entsteht. Mit SCl_2 wurde ein Öl erhalten, das zum größten Teil aus Benzalchlorid bestand. (Journ. Chem. Soc. London 123. 1172—78. 1923. Cambridge, Univ.) OHLE.

Frederick George Mann und William Jackson Pope, *Die isomeren Trithioacetaldehyde*. (Vgl. vorst. Ref) Bei der Einw. von Ag_2S auf α, α' -Dichlordiäthylsulfid in alkoh. Lsgg. erhielten Vf. eine Substanz vom F. 81°, die durch Behandlung mit CH_3J in β -Trithioacetaldehyd übergeht u. als ein 3. Isomeres dieses Aldehyds aufgefaßt wird. Es dürfte ident. sein mit dem von MARCKWALD (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 19. 1826) aus Thialdinthiocyanat erhaltenen Prod. u. der von POLECK u. THÜMMEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22. 2871) aus Vinylquecksilberoxychlorid dargestellten Verb. Durch Umkrystallisieren dieses γ -Trithioacetaldehyds aus Aceton wird der F. im Gegensatz zu den Angaben von BAUMANN u. FRÖMM (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 1457) nicht verändert. — γ -Trithioacetaldehyd, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{S}_3$, aus 85%ig. A. Krystalle, F. 81°. Er wurde ferner erhalten bei der Einw. von H_2S , Ag_2O bezw. NaOH auf α, α' -Dichlordiäthylsulfid. Er sublimiert leicht bei

100° zu langen Nadeln. (Journ. Chem. Soc. London 123. 1178—81. 1923. Cambridge, Univ.)

OHLE.

W. Schlenk und Otilie Blum, *Über die Konstitution des Indophenins*. Da die Molekulargröße des *Indophenins*, $[C_8H_5ON \cdot C_4H_3S]_n$, wegen dessen Schwerlöslichkeit nicht zu ermitteln ist, haben Vf. nach einem leichter l., gut kristallisierenden Analogon gesucht u. im Kondensationsprod. von Isatin u. Mesoxalsäureester, das sie *Mesoxophenin* nennen, gefunden. Es besitzt eine dem Indophenin entsprechende Zus. u. nach der Mol.-Gew.-Best. die Formel $[C_7H_{10}O_4 \cdot C_4H_3S]_n$. Vf. glauben danach berechtigt zu sein, dem Indophenin die analoge Formel $[C_8H_5ON \cdot C_4H_3S]_n$ zu erteilen. Die von LIEBERMANN u. KRAUSS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2500; C. 1907. II. 703) aufgestellte Konstitutionsformel wird abgelehnt, da sie das Indophenin als ein Deriv. des farblosen Indoxyls (Ketoform) erscheinen läßt u. also den Farbstoffcharakter nicht erklären kann, außerdem willkürlich die Isatinreste je in eine α - u. β -Stelle der Thiophenreste eingreifen läßt. Zur Entscheidung der letzteren Frage haben Vf. die 2 Mono- u. 4 Dimethylthiophene in reinster Form auf ihre Fähigkeit zur Indophenin- bzw. Mesoxopheninbildung untersucht u. gefunden, daß eine solche — außer dem Thiophen selbst — nur das β -Mono- u. β, β' -Dimethylthiophen besitzen, d. h. daß beide α -Stellungen unbesetzt sein müssen. Sie ziehen daraus den Schluß, daß die α -H-Atome bei der Farbstoffbildung austreten, u. geben dem Indophenin u. Mesoxophenin die Formeln I. u. III.,



die sowohl der Farbstoffnatur als der Verknüpfungsfähigkeit Rechnung tragen. Einem Leukoindophenin würde zwanglos Formel II. zukommen. Die angenommene Verknüpfung der beiden Thiophenkerne entspricht auch bestens der lange bekannten B. von α, α' -Dithienyl aus Thiophen u. konz. H_2SO_4 . — *Mesoxophenin*, $C_{22}H_{24}O_8S_2$ (III.). Eine Lsg. von 1 g Thiophen u. 2,28 g Mesoxalsäureäthylester in 100 g PAe. wird mit 40–60 g konz. H_2SO_4 versetzt u. 3–5 Min. geschüttelt (Eiskühlung). Tiefviolette, kupferglänzende Täfelchen aus Eg., F. 159–161°, wl. in A., Bzl., Nitrobenzol, Gasolin, ll. in Bzd. u. Chlf. Das Mol.-Gew. wurde in Chlf. bestimmt. Charakterist. Absorptionsspektrum in Chlf. — Analoges Prod. aus Mesoxalsäuremethylester, $C_{18}H_{18}O_8S_2$. Aus Xylol, F. 230–232°, schwerer l. als III. — Die Verknüpfung dieser Farbstoffe sowie des Indophenins wird durch Digerieren mit Zinkstaub in Eg. ausgeführt. Wird das farblose oder gelbe Filtrat nach Zusatz von Eisstückchen u. NaOH mit Luft geschüttelt, so regeneriert sich der Farbstoff. (LIEBIGS Ann. 433. 95–103. 1923. Wien u. Berlin.)

LINDENBAUM.

Hans Fischer und Karl Pistor, *Triindolylmethane, sowie Aldehyde, Ketone, Ketonsäureester und Ketonsäurenitrile substituierter Indole*. Aus *Methylindol* u. *Indol- α -carbonsäureester* wurden mit Hilfe der Gattermannschen Aldehyd- u. der Hoeschschen Ketonsynthese die unten beschriebenen Derivv. hergestellt. Bei der Kondensation von 1 Mol. Methylketholaldehyd mit 2 Mol. Methylketol bei Ggw. von alkoh. KOH erhielten Vf. *Trimethyltriindolylmethan*, das mit $HClO_4$ gespalten 1 Mol. *Diindolylmethensalz* u. 1 Mol. *Methylketol* gab. Die Triindolylverb. ist

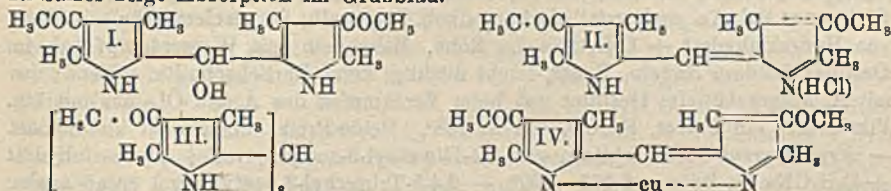
ident. mit der von ELLINGER u. FLAMAND (Ztschr. f. physiol. Ch. 71. 7; C. 1911. I. 1420) beschriebenen Lenkoverb., u. die von KÖNIG (Journ. f. prakt. Ch. [2] 84. 196; C. 1911. II. 957) bestrittene Struktur dieser Verb. als Triindolylmethanderivv. findet durch die hier festgestellte Zers. ihre Aufklärung.

Versuche. *2-Methyl-3-chloracetylinдол*, $C_{10}H_{11}ONCl$, aus 2-Methylindol + Chloracetonitril in Chlf. durch gasförmiges HCl, aus W. Nadelbüschel, l. in A., Ä., Chlf., Bzl., wl. in W. u. Eg. — *2-Methyl-3-cyanacetylinдол* aus vorigem + KCN (in A.), gelbe Krystallblättchen, F. 184°, l. in w. A., wl. in W., unl. in Ä. u. Bzl. — *2-Methylindol-3-aldehyd*, $C_{10}H_9ON$, aus Methylketol in Chlf. + wasserfreie HCN + gasförmiges HCl. Abgechiedenes salzsaures Imin, F. ca. 180°, hieraus Aldehyd, Nadeln, F. 198°. — *2-Carbäthoxy-3-formylindol*, $C_{12}H_{11}O_2N$, aus Indol- α -carbonsäureäthylester + HCN + HCl, beiderseits zugespitzte Prismen, F. 185°. — *Indol- α -carbonsäureäthylester*, $C_{11}H_{11}O_2N$, aus der Säure mit A. + H_2SO_4 , mit W. versetzt; Nadeln aus verd. A. F. 119°. — *3-Formylindol-2-carbonsäure*, Blättchen, F. 247°. — *Aslacton des 2-Carbäthoxy-3-formylindols*, $C_{21}H_{18}O_4N_2$, aus Carbäthoxyformylindol + Hippursäure + Essigsäureanhydrid + CH_3COONa , aus Chlf. gelbe Nadeln, Zers. 242°. — *Imin des 2-Methylindol-3-essigesters*, $C_{14}H_{16}O_2N_2$, durch Behandeln von Methylketol in Chlf. mit Cyanessigsäureäthylester + gasförmigem HCl, öliges Prod. in h. W. gel. u. mit NH_4OH versetzt; Prismen, F. 151°, l. in HCl u. A., wl. in Ä. Gegen w. NaOH beständig. — *2-Methyl-3-acetylinдол*, $C_{11}H_{11}ON$, aus Methylketol + Acetonitril + HCl, F. 195°. — *Trimethyltriindolylmethan*, $C_{38}H_{28}N_3$, durch Erhitzen von 2-Methyl-3-formylindol + Methylindol mit alkoh. KOH, aus Pyridin mit Bzl. gefällt farblose Krystalle, F. 319°, l. in Pyridin, wl. in Chlf. u. organ. Lösungsmm. Bei Erhitzen der alkoh. Suspension mit $HClO_4$ scheiden sich orangerote Nadeln von Methenperchlorat (F. 248°) aus, während im Filtrat Methylketol (F. 62°) nachweisbar ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 2313—19. 1923. München, Techn. Hochsch.)

HABERLAND.

Hans Fischer und Hermann Ammann, *Einige Umsetzungen des 2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrols und über Tripyrrylmethane* (I.). PILOTY (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2542; C. 1914. II. 1157) hat durch Behandeln von 2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrol mit Chlf. eine Substanz erhalten, der er Konst. I. zuschrieb; das gleiche Prod. neben 2,4-Dimethyl-3-acetyl-5-formylpyrrol erhielt analog WEIDMANN (Diss. München, 1920) u. durch Kondensation des Aldehyds mit 2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrol mit konz. HCl erhielt er Verb. II., die sich als ident. erwies mit dem Chlorhydrat von I. Vf. haben vergeblich versucht, in I. eine OH-Gruppe nachzuweisen. Die Aufklärung der Konst. des Pilotyschen Prod. gelang nun dadurch, daß dieselbe Verb. erhalten wurde durch Kondensation von 2,4-Dimethyl-3-acetyl-5-formylpyrrol u. 2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrol mittels alkoh. KOH, u. daß bei Umwandlung dieser Verb. in das entsprechende Methen auch noch *2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrol* entsteht. Demnach kann bei dieser Rk. nur ein *Tripyrrylmethan* (III.) entstanden sein. Die Verb. III. enthält Krystallalkohol, der beim Trocknen teilweise entweicht, woraus sich die Unklarheiten über die Konst. der Verb. herleiten. Analog III. wurde aus 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxypyrrrol *Tris-2,4-dimethyl-3-carbäthoxypyrrylmethan* erhalten. Diese synthet. Tripyrrylmethane zeigen gewisse Analogien mit dem Verh. des *Mesobilirubinogens*, indem sie sich ebenfalls am Licht röten. Beim Erhitzen mit HCl zeigen sie Rotfärbung, indem Spaltung in Methenfarbstoff u. Pyrrol eintritt, eine Rk., die Mesobilirubinogen nicht zeigt. Mit Eg.-HJ entsteht aus dem Methan *2,4-Dimethylpyrrol*. — Im Gegensatz zu den Angaben von WEIDMANN (l. c.) reagierte *Dimethylacetylpyrrolaldehyd* mit Aldehydeagenzien. Einw. von Hydrazinhydrat u. C_2H_5ONa auf 2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrol führte zu *Kryptopyrrol*; aus 2,4,5-Trimethyl-3-acetylpyrrol entstand *2,4,5-Trimethylpyrrol*. Die aus den Methanen erhaltenen Methene lassen sich durch Hydrierung wieder in erstere zurückverwandeln.

In das Acetylmethen lassen sich Cu, Ni, Zn komplex einführen (IV.). Das Zn-Salz zeigt in alkoh. Lsg. grüne Fluorescenz, die an Urobilin erinnert. Die Lsg. des Ni-Salzes zeigt Absorption im Grünblau.

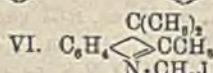
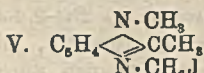
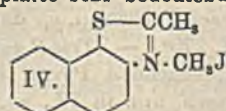
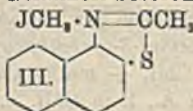
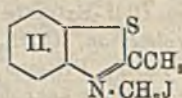
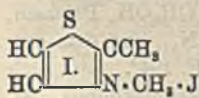


Versuche. *2,4-Dimethyl-3-acetyl-5-formylpyrrol*, $C_9H_{11}O_2N$, aus 2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrol in Ä. mit wasserfreier HCN + gasförmiger HCl, aus h. W. oder A. farblose Nadeln, F. 166°, ll. in Eg. u. Chlf., l. in A. u. W. Keine Kupplung mit p-Nitroanilin oder Diazobenzolsulfosäure; keine Bisulfidverb., keine Red. mit ammoniakalischer Ag-Lsg., keine Rötung mit fuchsin-schwefliger Säure. Aldazin, $C_{15}H_{21}O_2N_4$, l. nur in Pyridin u. Eg., aus Pyridin-W. Zers. bei 299°; Phenylhydrazon, $C_{15}H_{17}ON_3$, aus Eg.-W. Prismen, F. 214°; Oxim, $C_9H_{12}O_2N_2$, aus verd. A. Blättchen, F. 203°; Semicarbazon, $C_{10}H_{14}O_2N_4$, aus Eg.-W. Prismen, F. 236° (Zers.). — *Bis-2,4-dimethyl-3-acetylpyrrylmethenchlorhydrat*, $C_{17}H_{21}O_2N_2Cl$, aus dem Aldehyd durch konz. HCl, F. 200°. — *Tris-2,4-dimethyl-3-acetylpyrrylmethan*, $C_{25}H_{31}O_3N_3 + \frac{1}{2}C_2H_5OH$ (III.), durch Extrahieren der bei der Spaltung des salzsauren Imins bei Darst. des 5-Formylpyrrols mit W. zurückbleibenden braunschwarzen M. mit h. A., Prismen, F. 265°, unl. in W. u. NaOH, swl. in A., wl. in h. A. u. Chlf., ll. in Eg., beim Erhitzen hiermit Grünfärbung (Zers.). — *Bis-2,4-dimethyl-3-acetylpyrrylmethan*, durch katalyt. Hydrierung des Methens in Eg., aus verd. A., F. 268°. Analog entsteht *Bis-2,4-dimethyl-3-carbäthoxyrpyrlylmethan*. — α -Azofarbstoff aus Diazobenzolsulfonsäure u. 2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrol, $C_{14}H_{15}O_4N_2S$, aus III. + konz. HCl, durch Versetzen des Filtrats mit der Diazoverb., rote Nadeln mit blauem Oberflächenglanz. — Einw. von konz. HNO_3 auf die Bismethylenverb., Zusatz von W., Extrahieren mit Chlf., Fälln mit PAe. führt zu farblosen Nadelchen, an Luft rot werdend, Sintern bei 208°, F. 213°; ident. mit der aus 2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrol + konz. HNO_3 zu erhaltenden Verb. (vgl. FISCHER u. ZERWECK, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1945; C. 1922. III. 675). — III. entsteht durch Erwärmen des obigen Tripyrlylmethans (F. 265°) mit Eg. in der Form $C_{26}H_{31}O_3N_3 + CH_3COOH$, farblose Prismen, F. 187° (Zers.), an Luft sich rötend, ll. in Eg. u. Pyridin, l. in Aceton u. Chlf., unl. in W. u. Ä.; mit A. entsteht Verb. mit F. 265°; hieraus durch Eintragen in k. Eg.-HJ u. Fälln mit Ä. *Jodhydrat des Bis-2,4-dimethyl-3-acetylpyrlylmethens*, $C_{17}H_{21}O_2N_2J$, ziegelrote Nadelchen, aus Chlf.-Ä. Zers. bei 229° (vorher Sintern). In der Wärme entsteht 2,4-Dimethylpyrrol, mit Diazobenzolsulfonsäure den Azofarbstoff Verb. $C_{12}H_{15}O_2N_2S$ bildend. — Verb. $C_{25}H_{31}N_3O_3$ (III.) + $\frac{1}{2}CH_3OH$ entsteht nach PILOTY (l. c.) durch Lösen der verdampften Chlf.-Extrakte in CH_2OH , Prismen, F. 270°. — *Tris-2,4-dimethyl-3-carbäthoxyrpyrlylmethan*, $C_{28}H_{31}O_3N_3$, aus dem entsprechenden Pyrrol in Chlf. + methylalkoh. KOH, Prismen, F. 194°, rötet sich rasch, unl. in W., wl. in A., l. in Chlf. u. Eg. (hiermit gekocht Grünfärbung), wl. in Ä. In sd. A. mit konz. HCl versetzt entsteht salzsaures *Bis-2,4-dimethyl-3-carbäthoxyrpyrlylmethen*, F. 213°, u. 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxyrpyrrol, mit Diazobenzolsulfosäure Verb. $C_{15}H_{17}O_2N_2S$ gebend. — III. entsteht auch durch Kochen von 2,4-Dimethyl-3-acetyl-5-formylpyrrol (1 Mol.) + 2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrol (2 Mol.) mit KOH + A. — *Kupfersalz des Bis-2,4-dimethyl-3-acetylpyrlylmethens*, $C_{18}H_{23}O_4N_4Cu$ (IV.), aus dem Methen in sd. A. + Schweizerischem Reagens; aus Chlf.-Ae. rotbraune, mit grünem Oberflächenglanz schillernde Prismen, l. in Chlf. u. Pyridin mit braunroter Farbe, mit Eg. gekocht Grünfärbung, Lag. zeigt Absorptionstreifen

in Rot. — Ni-Salz, $C_8H_{10}O_4N_4Ni$, l. in Chlf. mit blutroter Farbe, hieraus mit Ä. rote, grünen Oberflächenglanz zeigende Blättchen, Zers. bei ca. 290° . — Zn-Salz, $C_8H_{10}O_4N_4Zn$, mit Zinkacetat in A., zinnoberröte Blättchen, silberglänzende Oberfläche, aus Bzl.-Ae. umkristallisierbar, alkoh. Lsg. gelb, fluoresciert grün. — Einw. von Hydrazinhydrat + C_2H_5ONa im Rohr, Behandeln mit Wasserdampf gab im Destillat farblose Nadeln, F. 66° , leicht flüchtig, keine Ehrlichsche Rk. gebend; das mit Ä. ausgeschüttelte Destillat gab beim Verdampfen des Ä. ein Öl, das mit Äth. Pikrinsäure ein *Pikrat*, F. 105° , aus A. 168° . Beide Prodd. noch nicht identifiziert. — *Kryptopyrrol* durch Erhitzen von 2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrol + Hydrazinhydrat + C_2H_5ONa im Rohr auf $175-190^\circ$. — 2,4,5-Trimethyl-3-acetylpyrrol ergab analog behandelt 2,4,5-Trimethylpyrrol. — *Bis-2,4-dimethyl-3-acetylpyrrolmethylamin*, $C_{17}H_{23}O_3N_3$, aus Imin des 2,4-Dimethyl-3-acetyl-5-formylpyrrols + NH_4OH , aus A. + P.Ae. Prismen, F. 165° (vorheriges Sintern u. Gasentw.), über P_2O_5 getrocknet Zers. bei $167-168^\circ$; hygroskop. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 2319-31. 1923. München, Techn. Hochschule.)

HABERLAND.

James Leonhard Brierley Smith, *Farbstoffderivate von reaktionsfähige Methylgruppen enthaltenden, heterocyclischen Basen*. I. *Photosensible Farbstoffe*. Vf. untersuchte Farbstoffe dieses Typs mit verschiedenen Substituenten in bezug auf ihre photosensiblen Eigenschaften. Die bereits von MILLS u. SMITH (Journ. Chem. Soc. London 121. 2724; C. 1923. I. 760) beobachtete große Reaktionsfähigkeit der 2-Methylgruppe in den Alkyljodiden der Thiazolbasen wird bestätigt. Die Methyljodide der 4- u. 5-substituierten Deriv. des 2-Methylthiazols (I), 2-Methylbenzothiazols (II) u. der 2-Methyl- α - u. β -naphthathiazole (III u. IV) reagierten leicht mit p-Dimethylaminobenzaldehyd u. Nitrosodimethylanilin, während die des 2,3-Dimethylbenziminazols (V) u. 2,3,3-Trimethylindolenins die Kondensation weniger leicht eingingen. Die erhaltenen 2-p-Dimethylaminostyrylderiv. besitzen alle photosensible Eigenschaften, u. zwar zeigt ein Vergleich der Deriv. von II., V. u. VI., daß Photosensibilität u. Farbe bei Substitution von S durch $N(CH_3)_2$ u. $N(CH_3)_3$ bedeutend verändert werden. Mit Ausnahme des hellgelben 2-p-Dimethylaminostyryl-3-methylbenziminazols sind diese Verb. alle tief gefärbt, als Farbstoffe jedoch unbrauchbar, weil die Färbungen nicht licht- u. waschecht sind. Die Farbe wird durch Mineralsäuren zerstört u. durch Alkali wieder hergestellt. — II. *Die Anile der 4- und 5-substituierten 2-Aldehydthiazolmethyljodide*. Diese Verb. wurden nach der Methode von KAUFMANN u. VALLETTE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1737; C. 1912. II. 358) zum Vergleich mit den Dimethylaminostyrylderiv. hergestellt, von denen sie sich nur durch die Gruppe $CH:N$ anstatt $CH:CH$ unterscheiden. Die Anile sind stärker gefärbt als die entsprechenden Styrylverb., doch sind sie ebenso wenig wie letztere wegen mangelnder Licht- u. Waschechtheit als Farbstoffe zu verwenden. Säuren zerstören die Farbe, Alkalien stellen sie wieder her. Alle Anile vermindern die n. Sensibilität der Gelatinesilberbromidplatte sehr bedeutend.



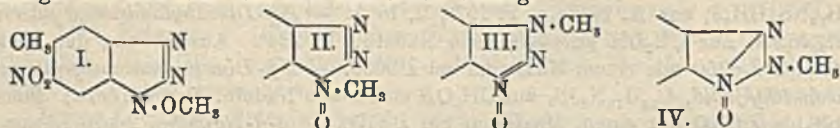
Experimentelles. 2-Methylthiazolmethyljodid, C_4H_7NS, CH_2J (I), durch 4-std. Erhitzen des Thiazols mit CH_2J auf 60° , aus W. Nadeln, die bei 298° sublimieren, ll. in W., wl. in h. A. — 2-p-Dimethylaminostyrylthiazolmethyljodid, $C_{14}H_{17}N_2JS$, in h. alkoh. Lsg. in Ggw. von etwas Piperidin, aus CH_3OH rote Nadeln mit bläulichem Schimmer, F. 253° . Ausdehnung der Sensibilität auf der Gelatine-

bromidplatte bis λ 5800, mit einem Maximum bei λ 5000. — *2-p-Dimethylamino-stryryl-4-methylthiazolmethyljodid*, $C_{18}H_{19}N_2JS$, aus CH_3OH rote Nadeln von blauem Schimmer, F. 269° (Zers.). Sensibilität bis λ 5950, Maximum bei λ 5500. — *4-Phenyl-2,5-dimethylthiazol*, $C_{11}H_{11}NS$, aus ω -Brompropiophenon, Thioacetamid u. etwas A. (gelindes Erwärmen), stark brechendes Öl, Kp_{768} 296°, besitzt schwach arom. Geruch. Pikrat, goldgelbe Nadeln, F. 128°. Chlorplatinat, $C_{22}H_{24}N_2Cl_2S_2Pt$, aus W. gelbe Nadeln, F. 299°. — *Methyljodid*, $C_{11}H_{11}NS, CH_3J, H_2O$, mit CH_3J (48 Stdn., 100°), aus W. Nadeln (Monohydrat), wasserfrei gelbes, krystallinisches Pulver, F. 171°. — *2-p-Dimethylaminostyryl-4-phenyl-5-methylthiazolmethyljodid*, $C_{21}H_{23}N_2JS$, aus CH_3OH dunkle Prismen mit intensiv grünem Schimmer, F. 219°. Kräftiger Sensibilisator, Ausdehnung bis λ 6250. — *4,5-Diphenyl-2-methylthiazolmethyljodid*, $C_{16}H_{15}NS, CH_3J$, aus A. Nadeln, F. 197°, ll. in A. — *2-p-Dimethylaminostyrylderiv.*, $C_{16}H_{15}N_2JS$, aus CH_3OH purpurfarbene Nadeln, F. 234°. Ausdehnung der Sensibilität bis λ 6250 mit einem Maximum bei λ 5600. — *2-p-Dimethylaminostyrylbenzothiazolmethyljodid*, $C_{18}H_{19}N_2JS$, aus CH_3OH stahlblaue Nadeln, F. 250° (Zers.). Sensibilität bis λ 6700 mit einem Maximum bei λ 5700. — *4- β -Naphthyl 2-methylthiazol*, $C_{14}H_{11}NS$, aus Brom- β -naphthylmethylketon, Thioacetamid + A. durch $\frac{1}{2}$ -std. Erwärmen, viscoses Öl, Kp_{747} 363°, Kp_{15} 208°, ll. in A. oder Ä. unl. in W. Hydrochlorid, Nadeln, wird durch W. zers. Pikrat, gelbe Nadeln, F. 179°. Chlorplatinat, $C_{28}H_{24}Cl_2N_2S_2Pt$, aus W. gelbe Prismen. *Methyljodid*, $C_{15}H_{14}NJS$, aus A. Nadeln, F. 222° (Zers.), fast unl. in k. A. oder W., mäßig l. in h. A. — *2-p-Dimethylaminostyryl-4- β -naphthylthiazolmethyljodid*, $C_{24}H_{23}N_2JS$, aus CH_3OH rote Krystalle von grünem Schimmer, F. 232°. Sensibilität bis λ 6300 mit einem Maximum bei λ 5800. — *2-Methyl- α -naphthathiazolmethyljodid*, $C_{13}H_9NS, CH_3J$ (III.), aus Naphthathiazol u. CH_3J (15 Stdn., 100°), aus A. strohfarbene Prismen, F. 234°, fast unl. in k. A. oder W., l. in der 60-fachen Gewichtsmenge von sd. A. — *2-p-Dimethylaminostyrylverb.*, $C_{22}H_{21}N_2JS$, aus CH_3OH Prismen von grünem Schein, F. 232°. Sensibilität bis λ 6800 mit einem Maximum bei λ 5900. — *2-Methyl- β -naphthathiazolmethyljodid*, $C_{13}H_9NS, CH_3J$ (IV.), aus A. strohfarbene Nadeln, F. 245°, fast unl. in k. A. oder W., mäßig l. in h. A. — *2-p-Dimethylaminostyrylverb.*, $C_{22}H_{21}N_2JS$, aus CH_3OH blaue Nadeln, F. 256° (Zers.). Sensibilität bis λ 6700 mit einem Maximum bei λ 6100. — *2-p-Dimethylaminostyryl-3-methylbenzimidazolmethyljodid*, $C_{19}H_{21}N_3J$, aus CH_3OH gelbe Nadeln, die bei 310° noch nicht schmelzen. Sensibilität bis λ 5800 mit einem Maximum bei λ 5200. — *2-p-Dimethylaminostyryl-3,3-dimethylindoleninmethyljodid*, $C_{21}H_{25}N_2J$, aus CH_3OH stahlblaue Nadeln, F. 238° (Zers.). Sensibilität erstreckt sich bis zur D-Linie. — *p-Dimethylaminoanil vom 2-Aldehydo-4-methylthiazolmethyljodid*, $C_{14}H_{18}N_2JS$, aus CH_3OH dunkle Nadeln von grünem Schein, F. 234°. — *p-Dimethylaminoanil vom 2-Aldehydo-4-phenyl-5-methylthiazolmethyljodid*, $C_{20}H_{21}N_2JS$, aus CH_3OH grüngoldene Nadeln, F. 209° (Zers.). — *p-Dimethylaminoanil vom 2-Aldehydo-4,5-diphenylthiazolmethyljodid*, $C_{26}H_{24}N_2JS$, aus CH_3OH messingfarbene Krystalle, F. 215° (Zers.). (Journ. Chem. Soc. London 123. 2288—96. 1923. Cambridge, Univ.)

BOCK.

Oscar Lisle Brady und James Nelson Edmund Day, *Triazolverbindungen*. Teil I. *Einige substituierte Oxybenzotriazole und ihre Methylierungsprodukte*. Vff stellten einige nitrierte Oxybenzotriazole aus Hydrazinhydrat u. unsymmetr. Trinitrotoluolen dar. Die Acetylverb. der 1-Oxy-1,2,3-benzotriazole konnten leicht durch Acetanhydrid mit nachfolgender Krystallisation aus Bzl. erhalten werden, während in A. sofort Hydrolyse eintritt. Merkwürdigerweise krystallisieren diejenigen dieser Verb. die die Nitrogruppe in o-Stellung zum Triazolring haben wie 4-Nitro-1-oxy-5-(oder 7)-methyl-1,2,3-benzotriazol u. 4-Nitro-1-oxy-6-methyl-1,2,3-benzotriazol mit einem Mol. W., während aus anderen Oxytriazolen kein Hydrat erhalten werden konnte. — Es wurde festgestellt, daß gewisse Oxybenzotriazole sich wie

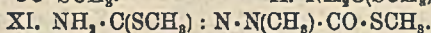
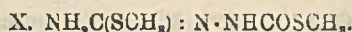
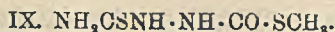
tautomere Verbb. verhalten u. bei Einw. von Methylhalogen auf ihre Na-Salze zwei verschiedene Methyläther geben, einmal mit der Methylgruppe am O, das andere Mal am N, wie das Verh. gegenüber HJ zeigt. — *6-Nitro-1-oxy-5-methyl-1,2,3-benzotriazol* gibt vorwiegend den *O-Methyläther* (I.), F. 135°, u. in geringer Menge den *N-Methyläther* (II.), F. 265° (Zers.), die durch die Flüchtigkeit von I. mit Wasserdampf getrennt werden können. — *6-Nitro-1-oxy-4-methyl-1,2,3-benzotriazol* gibt ebenfalls die entsprechenden *O-* u. *N-Äther*. Dagegen wurden aus *6-Nitro-1-oxy-*, *4-Nitro-1-oxy-6-methyl-* u. *4-Nitro-1-oxy-5-(oder 7)-methyl-1,2,3-benzotriazol* nur *O-Äther*, aber keine *N-Äther* erhalten. Den erwähnten *N-Äthern* könnten auch die Formeln III. oder IV. zukommen, doch geben Vff. der Formel II. wegen der Analogie mit den *N-Äthern* der Oxime den Vorzug.



Experimentelles. *6-Nitro-1-oxy-5-methyl-1,2,3-benzotriazol*, $C_7H_6O_3N_4$, aus 6,8 g 3,4,6-Trinitrotoluol u. 12 ccm 50%ig. Hydrazinhydrat in h. alkoh. Lsg. (6 Stdn.), aus verd. A. gelbe Prismen, F. 194° (Zers.). — *Acetylverb.*, $C_9H_8O_4N_4$, monokline Nadeln, F. 166° (Zers.). — *Methoxyverb.*, $C_8H_8O_3N_4$ (I.), in alkal. Lsg. mit Methylsulfat aus CH_3OH schwach kanariengelbe Nadeln. — *N-Methyläther*, $C_8H_8O_3N_4$ (II.), aus CH_3OH kanariengelbe, federartige Krystalle. — *3,5-Dinitro-o-tolylmethyläther*, aus 500 ccm rauchender HNO_3 (D. 1,5) durch Zusatz von 50 ccm o-Tolylmethyläther (Temp. höchstens 10°), aus CH_3OH hellgelbe Nadeln, F. 69°. Gibt mit h. NH_3 3,5-Dinitro-o-toluidin. Geht bei 2-std. Einw. von Hydrazinhydrat in h. alkoh. Lsg. in *6-Nitro-1-oxy-4-methyl-1,2,3-benzotriazol*, $C_7H_6O_3N_4$, über, aus verd. A. schwach gelbe Prismen, F. 225° (Zers.). — *Acetylverb.*, $C_9H_8O_4N_4$, kubische Krystalle, F. 142°. — *O-Methyläther*, $C_8H_8O_3N_4$, aus CH_3OH Nadeln, F. 137°. — *N-Methyläther*, $C_8H_8O_3N_4$, leuchtende gelbe Nadeln, F. 220° (Zers.). — *4-Nitro-1-oxy-6-methyl-1,2,3-benzotriazol*, $C_7H_6O_3N_4 \cdot H_2O$, aus 3,4,5-Trinitrotoluol wie oben (3 Stdn.) aus 50%ig. A., gelbe Nadeln, F. 241° (Zers.), bei Zers. des NH_3 - oder Na-Salzes mit k. verd. HCl orangefarbene Prismen des Hydrats, die bei 90–95° in die wasserfreie, gelbe Form übergehen. — *Acetylverb.*, $C_9H_8O_4N_4$, prismat. Krystalle, F. 210°. — *O-Methyläther*, $C_8H_8O_3N_4$, mit Methylsulfat oder durch CH_3J u. CH_3ONa , gelbe Platten, F. 183°. — *4-Nitro-1-oxy-5-(oder 7)-methyl-1,2,3-benzotriazol*, aus 2,3,4-Trinitrotoluol. — *Acetylverb.*, $C_9H_8O_4N_4$, Prismen, F. 182° (Zers.). — *O-Methyläther*, $C_8H_8O_3N_4$, am besten durch CH_3J , aus CH_3OH braungelbe Nadeln, F. 152°. — *6-Nitro-1-oxy-1,2,3-benzotriazol*, aus 2,4-Dinitrochlorbenzol (6 Stdn.), wl. in k. W., mehr in wss. A., aus A. Krystalle, die sich bei 206° verflüchtigen. — *Acetylverb.*, $C_9H_8O_4N_4$, Prismen, F. 154°. — *O-Methyläther*, aus CH_3OH Krystalle, F. 130° (Journ. Chem. Soc. London 123, 2258–67. 1923. London, Univ.) **BOCK.**

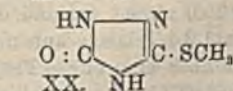
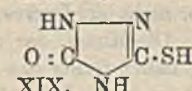
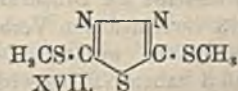
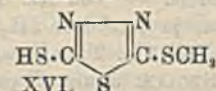
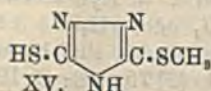
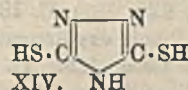
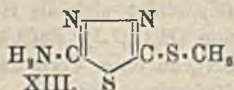
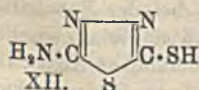
F. Arndt und F. Bielich, Ringschlüsse an schwefelhaltigen Dicarbohydraziden. IV. *Über den Mechanismus intramolekularer Verdrängungen.* (III. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56, 809; C. 1923. I. 1509.) Die aus früheren Unters. abgeleitete Regel, daß bei Auswahl zwischen Ringschluß durch N oder S in neutralem oder saurem Medium der letztere, in alkal. Medium der erstere eintritt, läßt sich nach der vorliegenden Arbeit nicht ganz aufrechterhalten. Folgende Hydrazide wurden untersucht:

- | | |
|---|---|
| I. $NH_2CSNH \cdot NH \cdot CS(SK)$. | II. $NH_2CSNH \cdot NH \cdot CS \cdot (SCH_3)$. |
| III. $NH_2 \cdot CS \cdot NHN : C(SCH_3)_2$. | IV. $NH_2C(SCH_3) : N \cdot NH \cdot CS(SCH_3)_2$. |
| V. $NH_2C(SCH_3) : N \cdot N : C(SCH_3)_2$. | VI. $NH_2CONH \cdot NHCS(SK)$. |
| VII. $NH_2CONHNHCS(SCH_3)$. | VIII. $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N : C(SCH_3)_2$. |



Aus I., das gegen Alkali beständig ist, entsteht durch Oxydation XII. unter Abspaltung von S; aus II. wird mit Alkali CH_3SH abgespalten u. XII. u. XIV. gleichzeitig gebildet; durch Kochen mit Säure entsteht NH_3 u. XVI.; III. allein oder mit Säure erhitzt spaltet CH_3SH ab unter B. von XIII., das sich auch mit h. NaOH bildet; aus IV. entsteht schon durch k. NaOH XIII., mit Säure XVII.; V. ist beständig gegen Säuren u. Basen; VII. + Alkali bildet teilweise XIX., teilweise tritt Zers. ein, für sich erhitzt entsteht NH_3 + XVIII.; VIII. ist beständig gegen Alkali, wird aber durch starke Säure in *Semicarbazid* u. Dithiokohlensäuredimethylester gespalten; IX. + Alkali gibt XIX.; X. mit Alkali oder Säure XX.; aus XI. entsteht mit Alkali ein Thiourazolmethyläther, der das zweite CH_3 am Hydraxo-N trägt.

Die erwähnte Regel versagt hier bei III., IV., V. u. VIII. Die Ergebnisse der Arbeiten der Vff. u. von BUSCH (Ber. Dtach. Chem. Ges. 45. 73; C 1912. I. 721) lassen die Vermutung zu, daß bei derartigen intramolekularen Verdrängungen zwei Teilrkk. zu unterscheiden sind: Abspaltung (z. B. H_2S , CH_3SH , NH_3 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$) u. Ringschluß, der sich nach der Abspaltung richten muß. Die Abspaltung ist formal denkbar an einer Molekelseite allein u. ohne Ringschluß (z. B. B. von CH_3SH aus II., IV., VII., IX., X., NH_3 aus VII.) oder andererseits bildet sich die abzuspaltende Molekel gleichzeitig aus beiden Molekülhälften (B. von CH_3SH aus III., V., VIII., XI., NH_3 aus IV.) u. Abspaltung u. Ringschluß sind unzertrennlich verbunden. Bei den im ersten Fall entstehenden ungesätt. Hydraziden muß man annehmen, daß ihr Einlagerungsvermögen so groß ist, daß das Gleichgewicht zwischen ihnen u. der abgespaltenen Molekel einerseits, dem Ausgangsstoff andererseits ganz zugunsten des letzteren verschoben bleibt. Dies Gleichgewicht wird gestört, wenn eine am C der anderen Molekelseite haftende Gruppe sich einlagern kann, was zur vollständigen Abdrängung der abzuspaltenden Molekel unter Ringbildung führt. Im zweiten Falle findet eine CH_3SH -Abspaltung nur unter besonders günstigen Umständen statt: z. B. leichte Abdissozierbarkeit des abzuspaltenden H. Bezüglich der zu erwartenden Abspaltung lassen die bisherigen Ergebnisse folgendes feststellen: Saures Medium bewirkt Abspaltung von NH_3 oder Amin, alkal. die von H_2S oder CH_3SH . — NH_2 bzw. NH_3 , wie auch SH bzw. SR werden am leichtesten abgespalten, wenn sie an CO, schwer, wenn sie in C : NHSR stehen, am schwersten, wenn sie an CS haften.

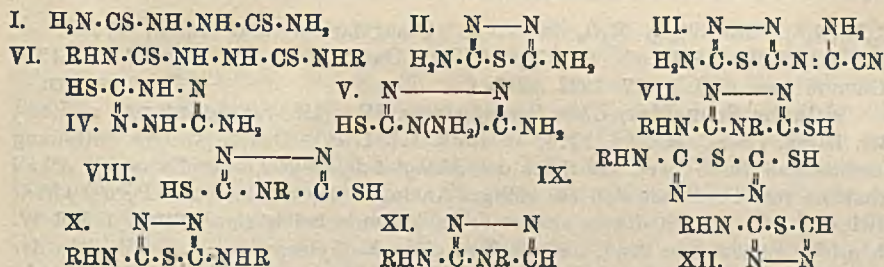


Versuche. *Thiosemicarbaziddithiocarbonsaures Kalium*, $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{S}_2\text{K}$ (I.), aus Thiosemicarbazid + alkoh. KOH + CS_2 (Rückfluß), weiße Krystalle. Disilbersalz, $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{S}_2\text{Ag}_2$. — *Thiosemicarbaziddithiocarbonsäuremonomethylester*, $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{S}_2$ (II.), aus I. mit $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ oder aus Thiosemicarbazid + Chlordithiokohlensäuremethylester; aus A. weiße Krystalle, F. 153° , l. in h. A., Aceton u. W., swl. in Ä. u. Bzl. Stark sauer. Kochen mit n. NaOH, ansäuern mit HCl gibt *Aminothiobiazol*

thiol (XII.), F. 245°. Filtrat hiervon mit $\text{CH}_3\text{COONa} + (\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ geschüttelt, gibt *Dithiourazolmonomethyläther* (XV.), F. 254°. Durch Kochen von II. mit konz. HCl entsteht *Thiobiazoldithiolmonomethyläther* (XVI.), aus Bzl. Nadeln, F. 136°. — *Thiosemicarbaziddithiocarbonsäuredimethylester*, $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{S}_2$ (III.), aus II. oder I. mit KOH + $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$; aus Essigester derbe Krystalle, F. 106°, leichter l. als II., sauer. Mit sd. Alkali entsteht CH_3SH u. *Aminothiobiazolthiolmethyläther* (XIII.), mit sd. verd. Säure Lsg. unter CH_3SH -Abspaltung; hieraus durch NH_4OH XIII. — *S-Methylthiosemicarbaziddithiocarbonsäuremonomethylester*, $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{S}_2$ (IV.), durch Schütteln von Thiosemicarbazidmethylätherjodhydrat in W. mit Chlordithiokohlensäuremethylester u. $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$, aus Aceton + Lg., F. 133–135°, ll. in A., Ä., Bzl., Aceton; amphoter. Lsg. in NaOH gibt nach ganz kurzer Zeit XIII.; sd. HCl-Lsg. gibt *Thiobiazoldithioldimethyläther* (XVII.). — *S-Methylthiosemicarbazid des Dithiokohlensäuredimethylesters*, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_2\text{S}_2$ (V.); aus I., II., III. oder IV. mit $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ u. Lauge, aus PAe. Pyramiden, F. 58–59°. — *Semicarbaziddithiocarbonsäures Kalium*, $\text{C}_4\text{H}_4\text{ON}_2\text{S}_2\text{K}$ (VI.). — *Semicarbaziddithiocarbonsäuremonomethylester*, $\text{C}_5\text{H}_7\text{ON}_2\text{S}_2$ (VII.), aus A. Krystalle, F. 193–194°, ll. in Laugen, NH_4OH , Na_2CO_3 ; spaltet mit sd. NaOH-Lsg. CH_3H ab; durch Ansäuern u. Zusatz von FeCl_2 Abscheidung von *Thiourazoldisulfid*, F. 246°. — *Thiobiazolonthiolmethyläther*, $\text{C}_5\text{H}_4\text{ON}_2\text{S}_2$ (XVIII.), aus VII. durch Erhitzen über den F., aus h. W. Prismen, F. 96°, ll. in W. u. A., wl. in Ä. u. Bzl., amphoter; alkal. Lsg. + K_2FeCN_6 gibt unter vorübergehender Dunkel-färbung Aufschäumen. — *Semicarbazid des Dithiokohlensäuredimethylesters*, $\text{C}_4\text{H}_6\text{ON}_2\text{S}$ (VIII.), aus VII. + NaOH + $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$, aus A. Blättchen, F. 124°, wl. in Ä., ll. in h. W., unl. in Laugen, l. in starker HCl, woraus beim Kochen Semicarbazid u. Dithiokohlensäuremethylester. — *S-Methylthiosemicarbazidthiokohlensäuremethylester*, $\text{C}_4\text{H}_6\text{ON}_2\text{S}_2$ (X.), aus IX. mit NaOH + $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$. Nd. mit NaOH behandelt, Rückstand ist *Thiosemicarbazidthiokohlensäuretrimethylester*, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{ON}_2\text{S}_2$ (XI.?), aus W. Krystalle, F. 185° (Zers.), unl. in Laugen, ll. in Säuren; Filtrat + CH_3COOH gibt X., aus W. Krystalle, F. 128° (Zers.), ll. in A., wl. in Ä. u. Bzl., amphoter. — *N-Methylthiourazolmethyläther*, $\text{C}_4\text{H}_6\text{ON}_2\text{S}$, durch Kochen von XI. mit NaOH u. Ansäuern, aus W. Nadelchen, F. 204°, l. in W., Ä., sauer. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 2276–83. 1923. Breslau, Univ.)

HABERLAND.

E. Fromm, *Abkömmlinge von Thiosemicarbaziden und Hydrazodithiocarbonamiden*. (Nach Arbeiten von E. Layer und K. Nerz.) Das durch Einw. von konz. HCl auf *Hydrazodithiocarbonamid* (I. bzw. die tautomere Thioenolform) nur nebeneinander entstehende *Diaminodithiazol* (II.) (vgl. FROMM u. Mitarbeiter, LIEBIGS Ann. 426. 321; C. 1922. I. 1406) bildet sich als Hauptprod. bei der Behandlung von I. mit oxydierenden Agenzien (H_2O_2 , J_2 , FeCl_2), ohne daß sich ein Zwischenprod. fassen läßt. II. addiert CN , zu einer Verb. der wahrscheinlichen Konst. III., da dieselbe ein Dibenzalderiv. liefert. — Die Rk. zwischen I. u. Hydrazin kann zu 3 verschiedenen Verbb. führen, je nachdem $2\text{H}_2\text{S}$, 2NH_3 oder $1\text{H}_2\text{S} + 1\text{NH}_3$ abgespalten werden. Die nach Fall 1 u. 2 zu erwartenden Verbb. sind bekannt, Fall 3 haben Vff. verwirklicht. STOLLÉ (Journ. f. prakt. Ch. [2] 75. 423; C. 1907. II. 250) nimmt an, daß diese Verbb. nicht als Derivv. des 1,2,4,5-Tetrazins, sondern des 1,2,4-Triazols aufzufassen sind. Die Konst. der neuen Verb. (IV. oder V.) bleibt demnach eine offene Frage. — Vff. haben ferner das *Diphenylhydrazodithiocarbonamid* (VI.) einer analogen Unters. unterworfen. Die 4 zu erwartenden Verbb. (VII.–X.), sind sämtlich erhalten worden. Die Verbb. unterscheiden sich nach der Stellung des S innerhalb oder außerhalb des Ringes, in letzterem Fall besitzen sie die Eigenschaften von Mercaptanen. Bemerkenswert ist die Spaltung der den Verbb. VII. u. IX. entsprechenden Disulfide mit Alkali. Teilweise bilden sich VII. u. IX. zurück, ein anderer Teil wird unter Abstoßung des S als SO_2 in XI. u. XII. übergeführt. Die Rk. bedarf noch der Aufklärung.

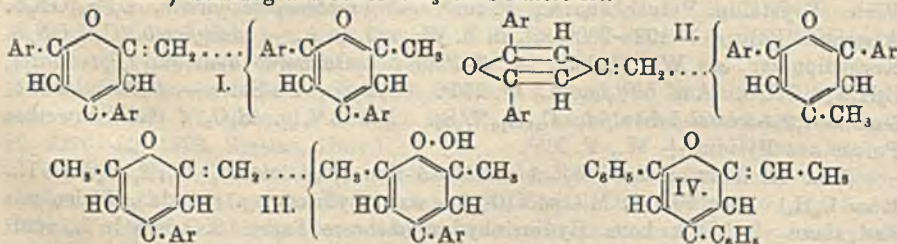


Versuche. (Von E. Layer.) *3,5-Diamino-4-thio-1,2-diazol*, $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_4\text{S}$ (II.). I. wird in w. wss. Lsg. mit 3%ig. H_2O_2 versetzt, der Überschuß des letzteren mit H_2S beseitigt. Gelbliche Nadeln, F. 210°. — *Dibenzoylverb.*, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_4\text{S}$. Krystallin. Pulver aus A., F. über 280°. — *Diacetylverb.*, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_4\text{S}$. Krystallin. Pulver aus W., F. über 280°. — *Monobenzalverb.*, $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_4\text{S}$. Hellgelbe Krystalle aus A. oder Bzl., F. 218°. — *Phenylthioharnstoffderiv.*, $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_4\text{S}_2$. Mit Phenylsenfö in verd. A. Aus A., F. über 280°. Gibt mit sd. Essigsäureanhydrid obige Diacetylverb. — *Dicyan-3,5-diamino-4-thio-1,2-diazol*, $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_6\text{S}$ (III.). Durch Einleiten von (CN) $_2$ in die w. Lsg. von II. in 50%ig. A. Rotbraune Kryställchen aus 50%ig. A., F. über 280°, ll. in Alkali. — *Dibenzalverb.*, $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_6\text{S}$. Schwarzes Pulver. — *3-Thio-6-amino-1,2,4,5-tetrazin* oder *3-Thio-4,5-diamino-1,2,4-triazol*, $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_5\text{S}$ (IV. oder V.; im folgenden wird nur die Formulierung V. benutzt). Aus I. mit sd. 10%ig. wss. Hydrazinlsg. Nadeln aus W., F. 217°, l. in NaOH. — *Thiobenzylverb.*, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_5\text{S}$. Mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ u. alkoh. NaOH. Blätter aus A., F. 220°, l. in h. W., unl. in NaOH. — *Thiobenzylbenzoylverb.*, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{ON}_5\text{S}$. Durch Benzoylieren der vorigen Verb. Krystallin. Pulver aus A., F. 198°. — *Thiobenzylacetylverb.*, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{ON}_5\text{S}$. Amorphes Pulver, F. 198—200°, wl. in h. W., unl. in A. — *Acetylverb.*, $\text{C}_4\text{H}_5\text{ON}_5\text{S}$. Krystallpulver aus W., F. 265°. — *3-Thio-4-benzal-amino-5-amino-1,2,4-triazol*, $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_5\text{S}_2\text{H}_2\text{O}$. Aus 50%ig. A., F. 270°. Gibt ein Pb-Salz. — *4-Benzal-amino-5-amino-1,2,4-triazol-3-disulfid*, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_{10}\text{S}_2$. Mit 3%ig. H_2O_2 . Gelblichweißes Pulver aus Pyridin + W., F. 265°.

(Von K. Nerz.) *4-Phenyl-3-anilido-5-thio-1,2,4-triazol*, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}$ (VII., R = C_6H_5). Aus VI. 1. Mit sd. 10%ig. wss. Hydrazinlsg. (1 Stde.), Fälln mit Essigsäure. 2. Mit k. konz. Hydrazinhydrat (mehrere Tage). 3. Lösen in h. verd. NaOH, Fälln mit h. verd. HCl. Prismen aus A., F. 207°. — *Benzoylverb.*, $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{ON}_4\text{S}$. Aus A., F. 187°. — *Thiobenzylverb.*, $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{S}$. Aus A., F. 154°. — *4-Phenyl-3-anilido-1,2,4-triazol-5-disulfid*, $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_8\text{S}_2$. 1. Durch Oxydation von VII. mit 3%ig. H_2O_2 in w. A. oder mit FeCl_3 in sd. A. 2. Durch kurzes schwaches Erwärmen von VI. mit 50%ig. H_2SO_4 . Gelbes amorphes Pulver aus A., F. unscharf. — *Acetat*. $\text{C}_{80}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{N}_8\text{S}_2\text{H}_2\text{O}$. Citronengelbe Krystalle, F. 214°. — *4-Phenyl-3-anilido-1,2,4-triazol*, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_4$ (XI.). Das Disulfid wird mit alkoh. NaOH erwärmt, mit HCl gefällt, Filtrat (von VII.) eingeengt u. mit festem KOH versetzt. Aus verd. A., F. 216°. — *3,5-Dianilido-4-thio-1,2-diazol*, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}$ (X.). Aus VI. mit a) Phenylhydrazin, b) FeCl_3 + 1 Tropfen HCl, c) J_2 in sd. A., d) 3%ig. H_2O_2 in k. verd. NaOH. Aus A. oder Eg., F. 243°. — *Dibenzoylverb.*, $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_4\text{S}$. Aus A., F. 198—199°. — *4-Phenyl-3,5-dithio-1,2,4-triazol*, $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_2\text{S}_2$ (VIII.). Scheidet sich aus der Mutterlauge von VII. bei der Darst. nach Methode 3 nach tagelangem Stehen aus. Citronengelbe Nadeln aus Eg., F. 230°, l. in A., Eg., NaOH, unl. in W., A., Bzl., HCl. — *Dithiobenzylverb.*, $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{S}_2$. Gelbliche Krystalle aus A., F. 114°. — *5-Thio-3-anilido-(4-thio-1,2-diazol)*, $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_2\text{S}_2$ (IX.). In die sd. Eg.-Lsg. von VI. wird HCl-Gas eingeleitet ($\frac{1}{4}$ Stde.). Aus Eg., F. 214°. — *Thiobenzylverb.*, $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{S}_2$. Nadeln aus A., F. 144°. — *3-Anilido-(4-thio-1,2-diazol)-5-disulfid*,

$C_{16}H_{19}N_3S_4$. Mit 3%ig. H_2O_2 in w. A. Orangefarbig. Aus Anilin, F. 227° — *β*-Anilido-(4-thio-1,2-diazol), $C_8H_7N_3S$ (XII.). Darst. analog XI. Aus A., F. 170°. (LIEBIGS Ann. 433. 1—17. 1923. Wien.) LINDENBAUM.

Wilhelm Schneider, Über Pyranhydrone. IV. (III. vgl. SCHNEIDER u. ROSS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2775; C. 1922. III. 1193.) Das in voriger Mitteilung beschriebene durch Zers. der Salze des Methyl-4-diphenyl-2,6-pyryliums mit Alkali erhaltene rote Prod. hat sich als völliges Analogon der blauviolettten Pyranhydrone erwiesen, denn gleich diesen spaltet es im Vakuum bei höherer Temp. 1 Mol W. ab u. das entstandene Prod. hat die Zus. eines Methyleneppyrans; beim Spalten der roten Verb. durch Auflösen in Eg. zerfällt das Mol. zur Hälfte in einen nicht salzbildenden Teil u. in den salzbildenden Pyryliumkomplex. Dieses rote Prod. ist also als chinhydrontartige Molekülverb. aufzufassen. Den durch (I.) ausgedrückten orthochinoiden Typus der blauviolettten Verb. bezeichnet Vf. jetzt als „ α -Pyranhydrone“, den die rote Verb. darstellenden parachinoiden Typ (II.) als „ γ -Pyranhydrone“. Bei Trimethyl-2,4,6-pyrylium fand B. von Pyranhydrone nicht statt, dagegen wurden Pyranhydrone erhalten aus Dimethyl-2,6-phenyl- u. Dimethyl-2,6-p-anisyl-4-pyryliumjodid, die als α -Pyranhydrone nach (III.) zu formulieren sind. Aus Äthyl-2-diphenyl-4,6-pyryliumsalz wurde mit CH_3COONa oder Alkali eine amorphe braunrote Substanz erhalten, bei der eine sehr leicht autoxydable Anhydrobase Äthylidenpyran (IV.) vorzuliegen scheint. Auch Styryl-2-diphenyl-4,6-pyryliumchlorid gab mit CH_3COONa keine farbige Molekülverb. Aus den Verss. ist zu folgern, daß nur die Pyryliumbasen sich unter B. von Pyranhydrone zers., in denen der Pyryliumring infolge Anwesenheit mindestens eines arom. Substituenten genügend beständig ist, u. in denen er durch mindestens ein in α - oder γ -Stellung haftendes CH_3 substituiert ist.



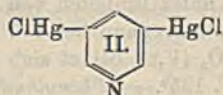
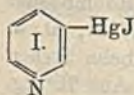
Versuche. Mit Albert Ross. Methyl-4-diphenyl-2,6-pyranhydrone, $C_{26}H_{30}O_3$ (II); durch Zers. von Methyl-4-diphenyl-2,6-pyryliumbromid in HCl mit CH_3COONa wird kein einheitliches Prod. erhalten. Wird das Bromid in Eg. gel. u. mit gesätt. CH_3COONa -Lsg. zers., so fällt das Pyranhydrone als leuchtendes, etwas blautichig rot gefärbter Nd. aus. Sintern bei 55°, F. ca. 90—105°. Erhitzen in Toluol + Xylol-Dampf (ca. 125°) führt unter Abspaltung von W. zu Verb. $C_{26}H_{28}O_3$, schwarzbraune, glasige Schmelze. — Mit Hans Jacobi. Dimethyl-2,6-phenyl-4-pyryliumjodid, $C_{13}H_{15}O_7$, Darst. analog dem Perchlorat von BAEYER u. PICCARD (LIEBIGS Ann. 384. 216; C 1911. II. 1456); aus Chlf. (Lsg. kirschrot) mit \bar{A} . gefällt; ll. in h. angesäuertem W. woraus gelbe Krystalle, die beim Stehen unter der Mutterlauge in eine rote Modifikation übergehen; aus alkoh. Lsg. mit \bar{A} . gefällt oder aus h. alkoh. Lsg. gelbe Büschel, die bald in die rote Form (rhomb. Täfelchen) übergehen. Rasch abgesaugte gelbe Krystalle, nach Waschen mit \bar{A} . u. Trocknen behalten ihre Farbe. F. beider Formen 203°. — Perjodid, $C_{13}H_{13}O_7J_3$, aus der Mutterlauge als dunkelbraune Flocken, F. 126—128°. — Dimethyl-2,6-phenyl-4-pyranhydrone, $C_{26}H_{28}O_3$ (III.). Schokoladenbraunes Pulver, bei 60° Sintern, F. ca. 80°, bei 140° Aufblähen unter Abspaltung von W. — Dimethyl-2,6-p-anisyl-4-pyryliumjodid, $C_{14}H_{15}O_7J$, aus A. braune Krystalle von violetter metall. Oberflächenschimmer,

F. 215°. Plötzliche Abkühlung der h. gesätt. alkoh. Lsg. oder Fälln mit Ä. gibt eine gelbe Modifikation. Pikrat gelbe Nadelchen, F. 186°. *Pyranhydron* der Verb. rotbraune, violettstichige, klebrige M., 8th. Lsg. bordeauxrot. — Mit Gotthard Trebitz. *Äthyl-2-diphenyl-4,6-pyryliumsulfopropionat*, $C_{23}H_{22}O_6S$, aus Acetophenon, H_2SO_4 u. Propionsäureanhydrid oder aus letzterem + Dypnon + Monohydrat; aus sd. A. gelbe Krystalle, aus verd. Lsg. gelbrote Lamellen, F. 163°, beim Liegen an Luft rot werdend; ll. in schwach saurem W. Lsgg. fluorescieren lebhaft gelbgrün. — *Äthyl-2-diphenyl-4,6-pyryliumjodid*, $C_{19}H_{17}OJ$, aus h., schwach saurem W. (Lsg. gelb) blutrote Nadeln, F. 236—237°. — Mit Helene Nitzsche. *Styryl-2-diphenyl-4,6-pyryliumchlorid*, $C_{26}H_{21}OCl$ + $2H_2O$, aus Methyl-2-diphenyl-4,6-pyryliumchlorid + C_6H_5CHO , aus HCl-haltigem W. rote Krystalle, F. 105°, wasserfrei F. 115°. *Jodid*, $C_{26}H_{21}OJ$, dunkelbraunrote Nadelchen, F. 183—184°. Aus diesen Salzen mit NaOH oder CH_3COONa entsteht *Pseudobase (Pyranol) der Styryl-2-diphenyl-4,6-pyryliumsalze*, $C_{26}H_{21}O_2$, orangegelbe M., F. ca. 120°. (LIEBIGS Ann. 432. 297—318. 1923. Jena.)

HABERLAND.

Georg Saahs und Robert Eberhartinger, *Über Quecksilberderivate des Pyridins*.

Die Mercurierung des Pyridins verläuft glatt unter ähnlichen Bedingungen wie bei Bzl. (vgl. DIMROTH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 2154; C. 1901. I. 450), wobei ein einfach u. ein doppelt mercuriertes Prod. entstehen, deren Trennung u. Abscheidung als Jodid (I.) u. Chlorid (II.) erfolgt. Der Stellungsnachweis wurde erbracht durch Überführung in das β -Brompyridin (identifiziert durch die Verb. $C_6H_4BrN, HgCl_2$) u. β, β' -Dibrompyridin.



Versuche. *Pyridinbisquecksilberchlorid*, $C_6H_5NCl_2Hg_2$ (II.). Durch Erhitzen von Pyridin mit Hg-Acetat im Einschlußrohr bei 175—180° (2 $\frac{1}{2}$ Stdn.) u. Fällung mit NaCl-Lsg. Schwach

bräunliches, amorphes, geruchloses Pulver. Bei 220° Zers., unl. in allen Lösungsmm. — *Pyridinquecksilberjodid*, C_6H_4NJHg (I.) Aus dem Filtrat von (II.) durch Fällung mit NaJ-Lsg. Gelbes, amorphes Pulver, F. 68—69°, unl. in organ. Lösungsmm., zerfließlich in Pyridin. — β -Brompyridinquecksilberchlorid, $C_6H_4BrN, HgCl_2$. Aus I. Weiße Nadeln, F. 196,5°. — β, β' -Dibrompyridin, $C_6H_3NBr_2$. Aus II. mit Br-NaBr-Lsg. Krystallnadeln, F. 110°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 2223—26. 1923. Wien, Univ.)

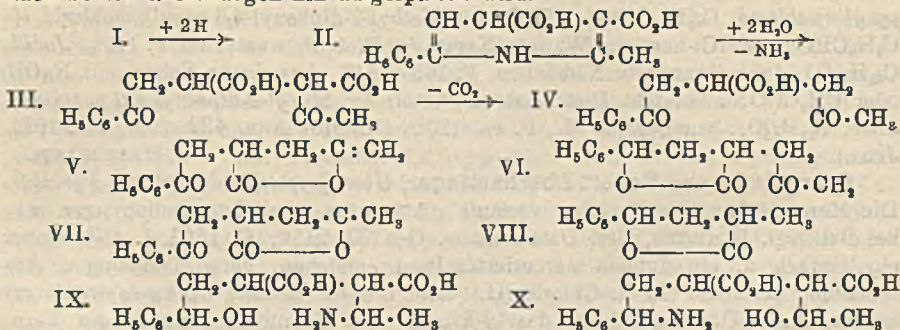
NITSCHKE.

J. P. Wibaut und Elisabeth Dingemans, *Über die Einwirkung von Natriumamid auf Pyridin und über einige Eigenschaften von α -Aminopyridin*. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 31. 586—90. 1922. — C. 1923. III. 1364.)

SPIEGEL.

Otto Mumm und Karl Brodersen, *Über den Verlauf der Reduktion von Pyridincarbonensäuren zu stickstofffreien Produkten*. Die Umwandlung der Pyridincarbonensäuren durch Red. mit Na-Amalgam in N-freie Lactone — unter Übergang der Gruppe $\cdot CH : N \cdot CH :$ in $\cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot$ — ist in ihrem Verlauf unaufgeklärt, weil Zwischenprodd., wahrscheinlich von aldehyd. Natur u. daher sehr reaktionsfähig, sich nicht fassen lassen. Dieser Schwierigkeit begegneten VfE. durch Übertragung der Rk. auf die in α u. α' besetzte 2-Methyl-6-phenylcinchomeronsäure (I.) von MUMM u. BÖHME (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 726; C. 1921. I. 870). Mit 1 Mol. H liefert sie die 1,5-Diketosäure IV., deren Konst. durch Synthese aus β -Acetacrylsäureester u. Benzoylessigester bewiesen worden ist (vgl. MIETHKE, Dissert. Kiel 1922). Als Zwischenstufen sind II. u. III. anzunehmen. — Analog werden Pyridincarbonensäuren mit freien α -Stellungen zunächst 1,5-Dialdehyde bilden. Die beiden CHO-Gruppen gehen nach der Cannizzaroschen Rk. in CO_2H u. CH_2OH über, u. letztere Gruppe bildet mit einem der Carboxyle ein Lacton. —

Bei Einw. von 2 Mol. H auf I. wird gleichzeitig eine der CO-Gruppen von IV. zu CH(OH) reduziert, u. es entsteht ein Lacton der Konst. VI. oder VII. — Mit 4 Mol. H wird auch die 2. CO-Gruppe reduziert, u. zwar unter B. des dem Keton VI. entsprechenden sek. Alkohols, dessen Konst. durch Abbau zu VIII. gesichert ist. Er läßt sich in den isomeren, dem Keton VII. entsprechenden sek. Alkohol umlagern. — Weiter gelang es, durch besonders vorsichtig ausgeführte Red. mit überschüssigem H 2 isomere N-haltige Zwischenprodd., allerdings in völlig hydrierter Form, zu isolieren (IX. u. X.). Daraus folgt, daß der Pyridinring nach beiden α -Stellungen hin aufgespalten wird.

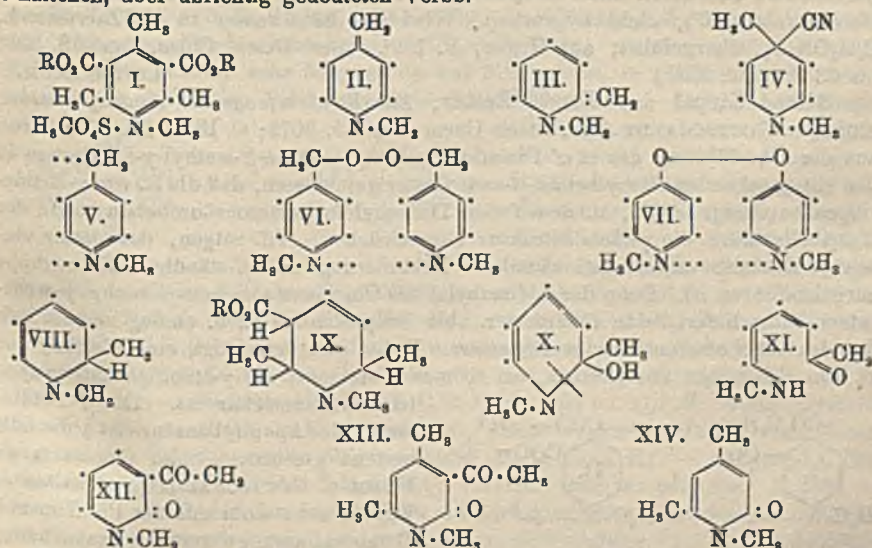


Versuche. α -Acetonyl- β -benzoylpropionsäure, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_4$ (IV.). Aus I. mit 2 Mol. 2,5%ig. Na-Amalgams in sd. NaOH unter Einleiten von CO_2 . Rhomboeder aus 25%ig. A., F. 83°, erstarrt wieder u. schm. dann bei 135°. Meist ll., zl. in W., Bzl., wl. in PAe. — Lacton, $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_3$ (V.). Bildet sich schon beim Stehen der Säure an der Luft, schneller bei 60°, F. 135°. — Phenylhydraxon. Aus 70%ig. Essigsäure, F. 204°, ll. in Aceton, Essigester, zl. in A., Eg., Chlf., wl. in Ä., Bzl., PAe., W. — α -Acetonyl- γ -phenylbutyrolacton oder α -Benzoylmethyl- γ -valerolacton, $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_3$ (VI. oder VII.). Aus I. mit 4 Mol. Na-Amalgam. Zähes Öl, $K_{p,0.5}$ 198 bis 220°, ll. außer in W. u. PAe. — α -[β' -Oxypropyl]- γ -phenylbutyrolacton, $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (vgl. VI.). Ebenso mit 8 Mol. Na-Amalgam. Glasige, nicht krystallisierende M., meist ll., zl. in W., PAe. — Von der zugehörigen Säure wurden analysiert: Ba-Salz, ($\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{O}_4$)₂Ba, glasige, spröde M.; Ag-Salz, $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{Ag}$, flockiger Nd., F. 185° Zers.). — α -[β' -Oxy- β' -phenyläthyl]- γ -valerolacton, $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (vgl. VII.). Durch Einleiten von HCl in die h. alkoh. Lsg. der vorigen Verb. Gelbliches Öl, $K_{p,18}$ 180 bis 183°, ll. außer in W. u. PAe. Das Ag-Salz der zugehörigen Säure ist ident. mit dem obigen, die Isomerie verschwindet also mit der Salzbildung. — α -Methyl- γ -phenylbutyrolacton, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (VIII.). Durch 2-malige Dest. des Oxypropylphenylbutyrolactons unter 0,6 mm. Fraktion 180–210°. Krystallisiert teilweise, F. ca. 60°. — Von der zugehörigen Säure wurden analysiert: Ba-Salz, ($\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_3$)₂Ba, aus W., F. 236–250° (Zers.); Ag-Salz, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{Ag}$. — 1-Phenyl-1(5)-oxy-5(1)-aminohexan-3,4-dicarbonsäure, $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{N}$ (IX. u. X.). Aus I. mit 16 Mol. Na-Amalgam unter Eiskühlung. Zerlegung des Rohprod. mit absol. A. Die wl. Säure krystallisiert aus CH_3OH in Nadelkrusten, F. 260°, ll. in W., sonst wl. bis unl. Geht bei 100° unter Verlust von W. (wahrscheinlich Rückbildung des Ringes) über in Verb. $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}$, die ein Chlorhydrat, $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{NCl}$, Nadeln von F. 220°, bildet. — Die ll. Säure wird aus Eg. + Ä. als sehr hygroskop. Pulver erhalten, ll. in A., W., sonst wl. Stärker sauer als die isomere Säure. Gibt keine wasserärmere Verb. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 2295–301. 1923. Kiel.)

LINDENBAUM.

Otto Mumm und Georg Hingst, Über Pyridonmethide. Der Weg zur Darst. dieser Körperklasse konnte von den Jodmethylaten aus führen. Es wurde vom Kollidindicarbonsäureester ausgegangen u. statt des Jodmethylats das leichter zu-

güngliche $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ -Additionsprod. (I.) benutzt. Es liefert mit Alkali ohne Schwierigkeit das gesuchte *Pyridonmethid*, das in 2 ineinander überführbaren, als γ - u. α -Form (II. u. III.) unterschiedenen Isomeren auftritt. (Die an den Rkk. nicht teilnehmenden Substituenten sind durch Punkte bezeichnet.) Als Zwischenprodd. werden die quartäre Ammoniumbase u. die zugehörige Pseudobase angenommen. I. gibt nämlich mit KCN an Stelle von Alkali eine Verb., die leicht HCN unter B. von II. (III.) abspaltet u. daher als *Pseudocyanid* (IV., bezw. die isomere α -Form) aufzufassen sein dürfte. — II. (III.) ist sehr reaktionsfähig, von stark ungesätt. Charakter u. erinnert an die *a*. Diarylchinonmethide von SCHLENK u. MEYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 8; C. 1919. I. 1024). Ein Teil der Rkk. wird am besten mit der Radikalformel V. erklärt. So führt die Oxydation über das *Superoxyd* VI. unter Herausspaltung der CH_2 -Gruppe als CH_2O zu dem *Dipyridon* VII., dessen intensive Färbung durch die 4-wertigen N-Atome erklärt ist. An Stelle von V., VI. u. VII. sind auch die entsprechenden α -Formen möglich. — Bei der Hydrierung reagiert das Pyridonmethid in der Form III. unter B. von VIII., isomer mit der Form II. entsprechenden s. Verb. von KUCKERT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18. 620). Bei weiterer Hydrierung bildet sich eine *Tetrahydroverb.* (wahrscheinlich IX.), während das s. Isomere gleich die Hexahydroverb. liefert. — Durch Einw. von k. Alkali auf das Pyridonmethid entsteht XII., offenbar aus III. über die Zwischenstufen X. u. XI. Die zugehörige Säure läßt sich abbauen zu XIII. u. zu *N-Methyl- α -lutidon* (XIV.). XII. u. XIII. sind zweifellos ident. mit 2 von HANTZSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 17. 1019) aus dem Kollidindicarbonsäureesterjodmethylat erhaltenen, aber unrichtig gedeuteten Verbb.

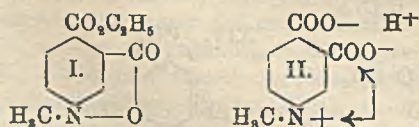


Versuche. *Kollidindicarbonsäureestermethylsulfat*, $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{NS}$ (I.). Aus mol. Mengen der Komponenten (60–65°, 6–7 Stdn). Prismen aus A., F. 172–174°, ll. in W., A., Chlf., wl. in Aceton, Essigester, unl. in Ä., PAe. — *N-Methyl- γ (α -cyanidhydr)kollidindicarbonsäureester*, $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2$ (IV.). Aus I. mit 2 Mol. KCN in wenig k. W. Nadeln aus Hexan, F. 92°, ll. Geht langsam bei Zimmertemp., in 2 Stdn. bei 110–130° im CO_2 -Strom in II. (III.) über. — *Trimethylpyridonmethid-3,5-dicarbonsäureester*, $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}$ (II. u. III.). Aus I. mit k. 2-n. NaOH. Das gelbrote Rohprod. liefert aus Hexan ein Gemisch von gelben Nadeln u. gelbroten Tafeln, aus A. nur gelbe Nadeln, alle Formen vom F. 74–75°. Die gelben Nadeln stellen

die stabile Form dar. Sil. in Aceton, Bzl., Chlf., zl. in A., Hexan, Ä., fast unl. in W. mit alkal. Rk. — Perchlorat, $C_{18}H_{23}O_8NCl$. Prismen aus W., F. 141°. — Pikrat, $C_{21}H_{24}O_{11}N_4$. Gelbe Prismen aus Essigester, F. 131—132°. — Mit CH_3SO_3H in W. bildet sich I. zurück. — Verb. $C_{15}H_{21}O_4NJ_2$. Mit J in A. Rotbraun. — Verb. $(C_{14}H_{19}O_5N)_2$ (VII). Aus II. (III.) entweder durch mehrwöchige Autoxydation an der Luft oder durch mehrtägiges Schütteln der Bzl.-Lsg. mit O_3 . Es wird genau 1 Mol. O_3 verbraucht. Aus A. + viel Ä. Schwarzbraun, amorph, unschmelzbar, hygroskop. Ll. außer in Ä., PAe., Bzl., Essigester. — Aus der Bzl.-Mutterlange wird in kleiner Menge ein rotbrauner Sirup erhalten, in dem das Peroxyd $(C_{15}H_{21}O_4N)_2O_2$ (VI.) vorliegen dürfte. — *N-Methyläthylhydrokollidindicarbonsäureester*, $C_{15}H_{23}O_4N$ (VIII.). Durch Hydrieren von II. (III.) in Hexan (+ Pt). Gelblich. Kp._{0,3} 145 bis 155°. Nicht bas. — *N-Methyltetrahydrokollidindicarbonsäureester*, $C_{15}H_{25}O_4N$ (IX.?). Durch Hydrieren von VIII. in Eg. Hellgelb. Kp._{0,3} 115—122°. — Pikrat, F. 131°. — *N-Methyl-β-acetyl-β'-carbäthoxyl-α-lutidon*, $C_{18}H_{17}O_4N$ (XII.). Aus I. mit 2-n. NaOH (1—2 Tage) über das erst gebildete II. (III.). Nadeln aus Hexan, F. 90,5 bis 91°, ll., weniger in Ä., Hexan, W. — Die zugehörige Säure, $C_{11}H_{15}O_4N$, entsteht aus XII. mit sd. NaOH oder Ba(OH)₂ oder auch direkt aus I., II. (III.) oder IV. Tafeln aus Eg., F. 221°, zl. in W., A., Eg., sonst wl. — *N-Methyl-β-acetyl-α-lutidon*, $C_{10}H_{13}O_3N$ (XIII.). Aus der vorherbeschriebenen Säure durch Eindampfen mit konz. HCl. Nadeln aus Hexan, F. 99—100°, meist ll., wl. in Ä., Hexan. — *N-Methyl-α-lutidon*, $C_8H_{11}ON$ (XIV.). Aus XII. mit konz. H_2SO_4 bei 180—200° unter Entweichen von CO_2 u. Essigester (aus Essigsäure + A.). Ebenso aus der Carbonsäure oder XIII. unter Abspaltung von Essigsäure. Tafeln aus Hexan, F. 84 bis 85° (nicht 70°), nicht hygroskop. Wird von Bromwasser in die Dibromverb., $C_8H_9ONBr_2$, übergeführt; aus Hexan, F. 169°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 2301 bis 2313. 1923. Kiel.)

LINDENBAUM.

Alfred Kirpal und Ewald Reiter, *Zur Strukturfrage der Apophyllensäure*. MUMM u. GOTTSCHALDT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2075; C. 1922. III. 779) haben aus der Überführung des α, α' -Dimethylcinchomeronsäure- β -methyl- γ -äthylesters in den entsprechenden Methylbetain- β -methylester geschlossen, daß die B. von γ -Betainringen bevorzugt werde, u. dem freien Dimethylcinchomeronsäurebetain sowie der Apophyllensäure die γ -Betainstruktur zugeschrieben. Vff. zeigen, daß dieser einseitige Reaktionsverlauf auf räumliche Behinderung der β -ständigen Estergruppe zurückzuführen ist. Denn das Jodmethylat des Cinchomeronsäure- β -methyl- γ -äthylesters selbst liefert beide Betainester, aber hauptsächlich I., u. analog verhält sich das des Cinchomeronsäuredimethylesters. Es ist also berechtigt, eine Neigung zur B. von β -Betainen anzunehmen, um so mehr, als sonst die γ -ständige Estergruppe leichter verseifbar ist. Die β -Betainformel der Apophyllensäure ist jedenfalls bestens gestützt. — Im Gegensatz zu MUMM u. GOTTSCHALDT (l. c.) halten es Vff. für sehr wohl mit der Pfeifferschen Betainauffassung vereinbar, anzunehmen,

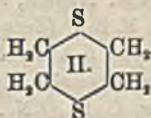
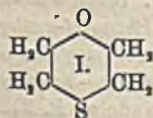


daß bei der Veresterung der Apophyllensäure über das Ag-Salz das Ag direkt an die Stelle des H tritt. Denn die elektrostat. Kräfte dürften in bestimmter Richtung (vgl. die Pfeile in II.) zur Geltung kommen u. dadurch dem H (u. Ag) auch eine bestimmte Stellung angewiesen werden. — *Jodmethylat des Cinchomeronsäure-β-methyl-γ-äthylesters*, $C_{11}H_{14}O_4NJ$. Prismen aus W., Zers. bei 170°. — Die wss. Lsg. wird mit Ag_2O geschüttelt u. eingedampft (neutrale Rk.). Der über H_2SO_4 teilweise erstarrende Rückstand gibt durch fraktionierte Fällung aus A. + Ä.: 1. *Cinchomeronsäuremethylbetain-γ-äthylester* (I.), Nadeln aus A., Zers. bei 205°. Identisch mit dem aus Apophyllensäure über das Ag-Salz erhaltenen

Ester. — 2. *Cinchomeronsäuremethylbetain- β -methylester*. Aus A. + \bar{A} , Zers. bei 182°. — *Jodmethylat des Cinchomeronsäuredimethylesters*, $C_{10}H_{12}O_4NJ$. Gelbliche Nadelchen aus CH_3OH , Zers. bei 157°. — Gibt mit Ag_2O : 1. Den I. entsprechenden γ -Methylester. Aus CH_3OH , Zers. bei 218°. Ident. mit dem aus Apophyllensäure über das Ag -Salz oder mit CH_3N_3 erhaltenen Ester. — 2. Den obigen β -Methylester, Zers. bei 182°. (LIEBIGS Ann. 433. 112—16. 1923. Prag.) LINDENBAUM.

Jean Piccard und J. H. Dardel, *Eine Anwendung des colorimetrischen Verdünnungsgesetzes*. Die von EMMERT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 370; C. 1920. I. 468) durch Red. von Alkylpyridiniumhalogeniden hergestellten u. als Radikale mit 4-wertigem N aufgefaßten Verbb. schienen geeignet zum Studium des colorimetr. Verdünnungsgesetzes (vgl. PICCARD, LIEBIGS Ann. 381. 347; C. 1911. II. 281). Dabei ergab sich aber das Vorliegen von Oxydationsprod., wie auch EMMERT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2322. 56. 491; C. 1922. III. 1298. 1923. I. 939) erkannt hat. Abkühlen auf -20° schwächte die Farbtintensität nicht, verstärkte sie sogar etwas, Verd. mit A. schwächte sie nicht. Die Erscheinungen entsprechen also nicht denen, die nach Analogie des Triphenylgleichgewichtes bei Bestehen eines Gleichgewichtes Radikal \rightleftharpoons Doppelmolekül zu erwarten wären. Zu den Verss. diente das Reduktionsprod. des Benzylpyridiniumchlorids. Wird dieses unter vollkommenem Luftabschluß eingeschmolzen, so ist, auch bei Erwärmen, keine Blaufärbung zu beobachten, sofort aber bei Einblasen von Luft. Sie ist dann, wenn sofort wieder zugeschmolzen wird, monatelang beständig. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 2253—54. 1923. Lausanne, Univ.) SPIEGEL.

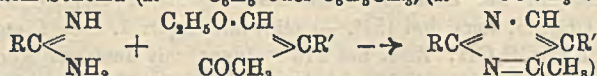
E. Fromm und B. Ungar, *Abkömmlinge des Thiodiglykols, Diäthylendisulfids und Thiozans*. Wird Thiodiglykol, $S(CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH)_2$, mit der gleichen Menge $KHSO_4$ mehrere Stdn. sehr langsam bis auf 210° erhitzt, so geht zuerst W., dann Thiozan (I.), schließlich Diäthylendisulfid, $C_4H_8S_2$ (II.) über. — *Diäthylendisulfoxyd*, $C_4H_8O_2S_2$. Aus II. mit 2 Mol. 30%ig. H_2O_2 in Eg. L. in W., A., Eg. — *Diäthylensulfoxydsulfon*, $C_4H_8O_2S_2$. Ebenso mit 3 Mol. H_2O_2 . Aus W., F. 278—279°. — *Diäthylensulfid-sulfon*, $C_4H_8O_2S_2$. Aus der vorigen



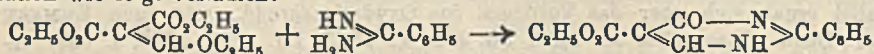
Verb. mit sd. konz. HJ. Aus W., F. 200°, ll. in W., A., Eg, unl. in \bar{A} . — *Diäthylendisulfon*, $C_4H_8O_2S_2$. Aus II. mit 4 Mol. H_2O_2 . Aus konz. HNO_3 , F. über 330° , unl. — *Thiozan*, C_4H_8OS (I.). Kp. 147° , von unangenehmem, meerrettichartigem Geruch. — *S-Dijodid*, $C_4H_8OJ_2S$. Aus \bar{A} , F. 66—67°. — *S-Dibromid*, $C_4H_8OBr_2S$. F. 75 bis 80° (Zers.). — *Sulfoniumäthyljodid*, $C_6H_{12}OJS$. Mit sd. C_2H_5J . Gelbe Krystalle aus A., F. 85° . — *S-Oxyd*. Mit 1 Mol. H_2O_2 . Sehr hygroskop. Tafeln. Die Konst. folgt aus der Überführung in obiges Dijodid mit k. konz. HJ. — *S-Dioxyd* („Thiozansulfon“), $C_4H_8O_2S$. Mit 2 Mol. H_2O_2 . Nadeln aus W. oder Eg., F. 130° . — Obwohl von ähnlichem Bau wie γ -Pyron, addiert das Sulfon nicht komplexe Säuren oder HJ, sondern wird, mit letzterer gekocht, aufgespalten zu β, β' -Dijoddiäthylsulfon, $C_4H_8O_2J_2S$ Nadeln aus A. oder Eg., F. 203° . Geht mit Na_2S in obiges Diäthylensulfidsulfon über. — β, β' -Dibenzylmercaptodiäthylsulfon, $C_{18}H_{22}O_2S_2$. Aus der vorigen Verb. mit Benzylmercaptan u. sd. alkoh. NaOH. Blättchen aus A., F. 100° . — β, β' -Dibenzoylsulfondiäthylsulfon, $C_{18}H_{22}O_4S_2$. Mit H_2O_2 . Blättchen aus Nitrobenzol, F. über 300° , unl. — I. gibt mit HJ, dem Sulfon analog, wahrscheinlich Dijoddiäthylsulfid. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 2286—89. 1923. Wien.) LI.

Prafulla Chandra Mitter und Zogendra Chandra Bardhan, *Kondensation von Amidinen mit Athoxymethylenderivaten von β -Ketonestern und von β -Diketonen*. Vf. stellen fest, daß die Einw. von Benzamidin u. von p-Toluamidin auf Äthoxy-

methylenacetessigester u. Äthoxymethylenacetylaceton zur B. von Pyrimidinderivv. führt gemäß dem Schema ($R = C_6H_5$ oder $C_6H_5CH_3$) ($R = COCH_3$ oder $CO_2C_2H_5$):



Das Verb. des Äthoxymethylenacetondicarbon säureesters in dieser Hinsicht konnte nicht näher untersucht werden, da die Reindarst. dieser Verb. aus Orthoameisensäureester u. Acetondicarbon säureester nicht gelang. Aus Benzamidin u. Äthoxymethylenmalonsäureester entstand *Phenyl-γ-pyrimidincarbonsäureester* ident. mit dem von RUHEMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 821; C. 97. I. 1047) erhaltenen. Unter Zugrundelegung der Formel von RUHEMANN würde die Kondensation wie folgt verlaufen:



Doch halten Vf. die von WHEELER u. JOHNSON (Amer. Chem. Journ. 31. 591; C. 1904. II. 240) angegebene Formulierung, die die B. von α-Pyrimidinderivv. vorsieht, für keineswegs ausgeschlossen.

Experimentelles. *2-Phenyl-4-methylpyrimidin-5-carbonsäureäthylester*, $C_{14}H_{14}O_2N_2$, in alkoh. Lsg. in Ggw. von $NaOC_2H_5$, aus A. prismat. Nadeln, F. 99 bis 100°, swl. in k., leichter l. in w. A., l. in Eg., ll. in konz. HCl. Gelbes Chlorplatinat. Gibt bei 4-std. Erhitzen mit alkoh. KOH die freie Säure, $C_{12}H_{10}O_2N_2$, aus A. Krystalle, F. 243° (unter CO_2 -Entw.) *2-p-Tolylderiv. des Esters*, $C_{12}H_{16}O_2N_2$, aus wenig verd. A. Nadeln, F. 80°, l. außer in PAE., ll. in A. oder Bzl. Geht durch h. konz. HCl oder noch leichter durch alkoh. KOH über in das *2-p-Tolylderiv. der Säure*, $C_{12}H_{14}O_2N_2$, aus Bzl. Krystalle, F. 269° (unter Aufschäumen). — *5-Acetyl-2-phenyl-4-methylpyrimidin*, $C_{13}H_{12}ON_2$, aus A. seidenartige Nadeln, F. 107°. *Semicarbazon*, $C_{14}H_{16}ON_3$, aus verd. Essigsäure Nadeln, F. 227—228°. — *5-Acetyl-2-p-tolyl-4-methylpyrimidin*, $C_{14}H_{14}ON_2$, aus A. Nadeln, F. 123—124°. *Semicarbazon*, $C_{15}H_{17}ON_3$, aus verd. Essigsäure Krystalle, F. 219° (Zers.), wl. — *2-Phenyl-4-methylpyrimidin-5-carbonsäure*, durch Oxydation von 5-Acetyl-2-phenyl-4-methylpyrimidin mit $KMnO_4$, aus A. oder verd. Essigsäure Krystalle, F. 243°. — *4-Keto-2-phenyl-1,4-dihydropyrimidin-5-carbonsäureäthylester*, $C_{12}H_{10}O_3N_2$, aus Bzl. Nadeln, F. 212°. *4-Keto-2-p-tolyl-1,4-dihydropyrimidin-5-carbonsäureester*, $C_{14}H_{14}O_3N_2$, aus viel Toluol, Nadeln, F. 249—250°. Freie Säure, $C_{12}H_{10}O_3N_2$, aus verd. Essigsäure prismat. Nadeln, F. 281°. *4-Keto-2-p-tolyl-1,4-dihydropyrimidin*, $C_{11}H_{10}ON_2$, aus der Carbon säure beim Erhitzen über 290°, aus Bzl. Nadeln, F. 212—213°. (Journ. Chem. Soc. London 123. 2179—84. 1923. Calcutta, Univ.)

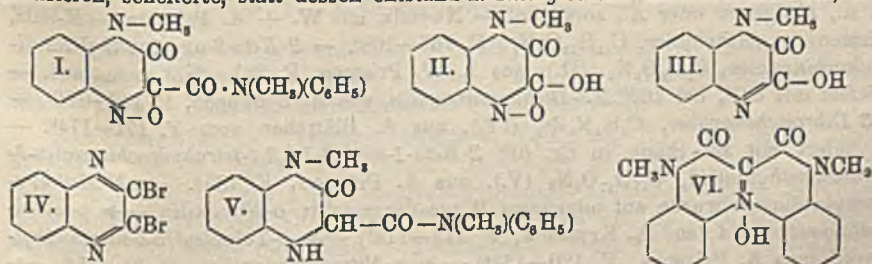
BOCK.

Ernst Philipp und Reinhard Saka, Studie über 1,2-Diaminopropanol und seine Derivate. (Mitbearbeitet von Leo Ableidinger.) Vf. haben unter Benutzung der Gabrielschen Phthalimidmethode (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22. 224) ein Darstellungsverf. für *1,2-Diaminopropanol* ausgearbeitet, das dem von ABDERHALDEN u. EICHWALD (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 2095; C. 1916. II. 789) wesentlich überlegen ist. — Allylalkohol wird nach BIJLMANN (Journ. f. prakt. Ch. [2] 61. 215 [1900]) in *1,2-Dibromopropanol*, $CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_2OH$, übergeführt. Ausbeute 52%. — *Benzoat*, $C_{10}H_{10}O_2Br_2$. Mit C_6H_6COCl (140°, 3 Stdn.). Fl., Kp.₂₀ 176°. — Anfangs wurde, um die freie OH-Gruppe auszuschalten, mit dem Acetat gearbeitet. Mit Phthalimid-K bei 170—180° liefert es *1,2-Diphthalimidopropanolacetat*, $C_{21}H_{16}O_6N_2$, Nadeln aus A., F. 195°. Dieses wird mit HBr aufgespalten. — Vorteilhafter ist es aber, vom Dibromopropanol selbst auszugehen. — *1,2-Diphthalimidopropanol*, $C_{19}H_{14}O_6N_2$. Die Rk. mit Phthalimid-K beginnt bei ca. 105°. Dann wird je 1 Stde. auf 80° u. 120—130° erhitzt. Nadeln aus Eg., dann A., F. 207°. Ausbeute 54%. — *1,2-Diaminopropanoldibromhydrat*, $C_3H_{10}ON_2 \cdot 2HBr$. Aus der vorigen Verb. mit

HBr, D. 1,49 (190°, 3 Stdn.). Aus A., F. 201°. Ausbeute 77%. — Pikrat, $C_{15}H_{15}O_{15}N_5$. Färbt sich von 215° ab u. ist bei 230° geschm. — *3-Chlortrimethylen-1,2-diphthalimid*, $C_{19}H_{13}O_4N_3Cl$. Aus Diphthalimidopropanol u. PCl_5 in Bzl. Nadeln aus Eg., F. 215—216°. — *3-Chlortrimethylen-1,2-diamindichlorhydrat*, $C_8H_9N_3Cl_2 \cdot 2HCl$. Aus der vorigen Verb. mit rauchender HCl (170—180°, 3 1/2 Stdn.). Aus Eg. + A., F. 218—219° (Zers.). — Chloroplatinat, $C_8H_{11}N_3Cl_2Pt$. Verkohlt oberhalb 250°. — *5,6-Diphenyl-2-chlormethyl-2,3-dihydro-1,4-diazin*, $C_{17}H_{15}N_3Cl$. Aus dem Dichlorhydrat wird mit alkoh. KOH die Base in Freiheit gesetzt u. mit 1 Mol. Benzil erhitzt. Gelbe Nadeln aus A., F. 100° (Zers.). Damit ist die Konst. des Diaminopropanols als 1,2-Verb. erwiesen, wenn auch wegen des nicht quantitativen Verlaufes der Benzilkondensation die Möglichkeit besteht, daß eine teilweise Umlagerung in die 1,3-Verb. stattgefunden hat. — 1000 g Allylalkohol geben nach ABDERHALDEN 127 g, nach Vf. 510 g Diaminopropanoldibromhydrat. (LIEBIGS Ann. 433. 88—95. 1923. Wien.)

LINDENBAUM.

Edith Hilda Usherwood und Martha Annie Whiteley, *Das Oxim des Mesoxamids (Isonitrosomalonamid) und einige verwandte Verbindungen*. Teil III. Ringbildung in tetrasubstituierten Reihen. (II. vgl. Proceedings Chem. Soc. 20. 92; C. 1904. I. 1555.) Die früher bei der Darst. von Isonitrosomalondimethylanilid als Nebenprod. erhaltene Verb. $C_{17}H_{15}O_3N_3$, F. 191°, läßt sich leicht in guter Ausbeute durch direkte Oxydation der Nitrosoverb. mit CrO_3 in sd. Eg. gewinnen. Sie erwies sich als Chinoxalinderiv. (I). Gegen Oxydationsmittel ist sie sehr beständig oder wird durch alkoh. $KMnO_4$ weitgehend abgebaut unter B. von *Phenylmethyloxamsäure*. Von $NaOC_2H_5$ in A. wird es in eine stark saure Substanz (II), Ameisensäure u. Methylanilin gespalten. Oxydation ergab keine Anhaltspunkte für die Konst. von II. Dagegen geht II. bei der Red. mit Zn-Staub in sd. Eg. in *2-Keto-3-oxy-1-methyl-1,2-dihydrochinoxalin* (III.) über, das auch auf synthet. Wege aus N-Methyl-o-phenylendiamin u. Oxalsäure bereitet wurde. Mit PBr_5 entsteht das *Dibromchinoxalin* (IV.), mit PCl_5 die entsprechende Cl-Verb. — Durch Red. von I. entsteht die Verb. V., die bei der Behandlung mit $NaOC_2H_5$ in sd. A. *2-Keto-1-methyl-1,2-dihydro-chinoxalin-3-carbonsäure*, F. 173—174° (Zers.), liefert, die beim Erhitzen *2-Keto-1-methyl-1,2-dihydrochinoxalin*, F. 122°, bildet (vgl. KÜHLING u. KASELITZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1314; C. 1906. I. 1737). Ein Vers., letztere Base aus N-Methyl-o-phenylendiamin u. Glyoxylsäure bei -14° zu synthetisieren, scheiterte, statt dessen entstand *N-Methylbenzimidazolcarbonsäure-2*, die



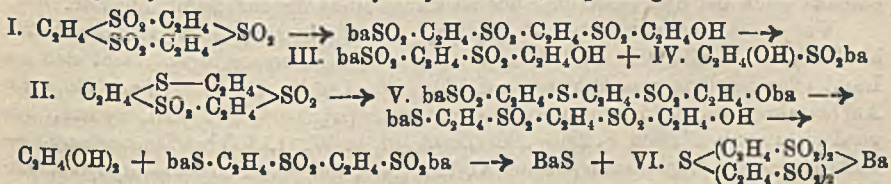
beim Schmelzen leicht in N-Methylbenzimidazol, F. 30°, von FISCHER u. WRESZINSKI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25. 2711) übergeht. — Da früher für die Verb. vom F. 191° noch die Konst. eines Glyoxalderiv. in Betracht gezogen worden war, versuchten Vf. einige mit ihr formal verwandte Verbb. darzustellen. Kondensation von Glycinanilid mit HCOOH lieferte nur ein Formylderiv. Ebenso mißlang die Kondensation von Chloracetanilid mit Formimidoäthylester. Auch eine Darst. über Phenylhydantoin u. das entsprechende Chlorderiv. scheiterte an der Unmöglichkeit, dieses zu gewinnen. — Trägt man I. allmählich in konz. H_2SO_4 unterhalb

0° ein, so bildet sich unter Rotfärbung u. CO₂-Entw. 3-Phenylmethylamino-2 keto-1-methyl-1,2-dihydrochinoxalin als Hauptprod. — Läßt man dagegen die H₂SO₄ auf die Chinoxalinverb. auftropfen, so bildet sich vorwiegend über ein Zwischenprod. die Verb. VI., der 1. Vertreter eines neuen Ringsystems, für das Vf. die Bezeichnung *Malonalin* vorschlagen. Zum Schluß erörtern Vf. den Rk.-Mechanismus der B. von I. aus Isonitrosomalondimethylanilid. Wenn die Nitroverb. aus ihren Salzen in Ggw. von HNO₃ + HNO₂ in Freiheit gesetzt wird, entsteht lediglich I., also augenscheinlich über die aci-Form der entsprechenden Nitroverb. Wird dagegen Nitromalondimethylanilid mit konz. H₂SO₄ behandelt, so entsteht nur in untergeordnetem Betrage 3-Phenylmethylamino-2-keto-1-methyl-1,2-dihydrochinoxalin, in der Hauptmenge dagegen 2-Oxy-1-methyl-1,4-dihydrochinoxalin-3,4-oxyd; unter diesen Bedingungen reagiert also die Nitroverb. nicht in der aci-Form, sondern erleidet zunächst Hydrolyse u. verliert dann CO₂.

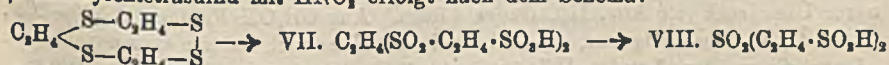
Versuche. Bei der Einw. von NOCl u. HNO₃ auf Malondimethylanilid in Chlf. — 5°) entstehen die folgenden Verb.: 1. 2-Keto-1-methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin-3-carbonmethylanilid-3,4-oxyd, C₁₇H₁₆O₃N₂ (I.), aus CH₃OH oder A. Prismen, F. 190 bis 191°. Von bitterem Geschmack, ll. in organ. Lösungsm. mit Ausnahme von Ä., CCl₄ u. PAe., glänzendrot l. in konz. H₂SO₄. Liefert mit Acetylchlorid ein Acetylderiv., C₁₉H₁₈O₃N₂Cl, aus verd. Eg. Prismen, F. 226°. — Mit HCl in A. liefert I. die Verb. C₁₇H₁₆O₂N₂Cl, aus A. Prismen, F. 240—241°. — 2. Nitromalondimethylanilid, (C₆H₅CH₂NCO)₂CHNO₂ = C₁₇H₁₇O₂N₃, Prismen, F. 156°, unl. in Ä., CCl₄ u. PAe., sonst ll.; mit gelber Farbe l. in Alkalien u. Soda. K-Salz, aus A. Prismen von bitterem Geschmack. — 3. Chlornitromalondimethylanilid, C₁₇H₁₆O₂N₃Cl, aus A. Blättchen, F. 132—134°. — Chlormalondimethylanilid, C₁₇H₁₇O₂N₂Cl, Prismen, F. 185°, ll. in CH₃OH oder Eg., unl. in Ä. u. CCl₄. Bei der Einw. von W. auf eine mit NOCl gesätt. Lsg. von Isonitrosomalondimethylanilid in Chlf. entsteht neben I. Mesoxdimethylanilid, C₁₇H₁₆O₂N₂ = (C₆H₅CH₂NCO)₂CO, hellgelbe Prismen, F. 171°, wl. in Ä., unl. in PAe., sonst meist ll. Daneben tritt eine Verb. C₁₇H₁₆O₄N₂ auf, aus A. hellgelbe Prismen, F. 170°. Mesoxdimethylanilid entsteht auch bei der Einw. von N₂O₅ u. HNO₃ (D. 1,3) auf Isonitrosomalondimethylanilid in feuchtem Chlf. — Bei der Oxydation von I. mit alkoh. KMnO₄ in Ggw. von MgSO₄ entsteht Methylphenyloxamsäure. aus W. Prismen, F. 82° (wasserhaltig), aus Bzl., F. 130° (wasserfrei), Zers. — 2-Keto-3-oxo-1-methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin-3,4-oxyd, C₆H₅O₂N₂ (II.), aus A. Prismen, F. 257° (Zers.), ll. in CH₃OH, Eg. oder k. W., wl. in A., Essigester oder Ä., sonst unl. — Na-Salz, aus W. + A. Prismen. — K-Salz, Platten. — Äthyläther, C₁₁H₁₂O₂N₂, F. 167—168°. — 2-Keto-3-oxo-1-methyl-1,2-dihydrochinoxalin, C₆H₅O₂N₂ (III.), aus h. W. Prismen, F. 281—283°, sonst swl. — Liefert mit PCl₅ bei 160° 2,3-Dichlorchinoxalin, aus A. Schuppen, F. 148—150°. — 2,3-Dibromchinoxalin, C₆H₄N₂Br₂ (IV.), aus A. Blättchen vom F. 171—174°. — I. liefert mit Zn-Staub in Eg. (0°) 2-Keto-1-methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin-3-carboxymethylanilid, C₁₇H₁₇O₂N₂ (V.), aus A. Prismen, F. 185°. — N-Methyl-o-phenylendiamin wurde auf folgendem Wege dargestellt: o-Nitranilin → p-toluolsulfo-o-nitranilid (aus A. Krystalle, F. 112—114°) → p-Toluolsulfo-o-nitromethylanilid (aus A. Prismen, F. 130—132°) → o-Nitromethylanilin, F. 34—35° → N-Methyl-o-phenylendiamin, Kp. 245—251°, Chlorhydrat, F. 192—193° (Zers.) — 1-Methylbenzimidazol-2-carbonsäure, C₆H₅O₂N₂ (VIII.). Aus w. W. Prismen, F. 98 bis 99° (Zers.), ll. in W., CH₃OH, A., Eg. oder Essigester, sonst unl. — Glycinanilidcarbonat, C₁₁H₁₂O₃N₂, aus Glycinchloridchlorhydrat u. Anilin in Chlf., dann Behandeln mit Na₂CO₃; spaltet beim Aufbewahren CO₂ ab. — 2-Oxy-4-keto-3-phenyltetrahydroglyoxalin oder Formylaminoacetanilid, C₆H₁₀O₂N₂, aus vorst. Verb. mit 98% ig. HCOOH (100°), aus W. Nadeln, F. 148—150°. — Acetylverb., C₁₁H₁₂O₃N₂, aus A. + Bzl. Nadeln, F. 168—171°. — 3-Phenylmethylamino-2-keto-1-methyl-1,2-

dihydrochinoxalin, $C_{16}H_{16}ON_2$. Dimorph: Lange dünne rote Prismen, die in Berührung mit der Mutterlauge sich in 8-seitige Prismen verwandeln. F. 135°, unl. in Ä. u. PAe., wl. in W., sonst ll. — Chloroplatnat, $C_{32}H_{32}O_2N_2PtCl_6$; gelber Nd. — *Jodmethylat*, $C_{17}H_{18}ON_2J$, aus W. u. A. grünlichgelbe Nadeln, F. 205° (Zers.). — *Nitrosoderiv.*, $C_{16}H_{14}O_2N_2$, Prismen, F. 197°, unl. in Ä. u. CCl_4 , sonst ll. — *3-Phenylmethylamino-2-keto-1-methyl-1,2-dihydrochinoxalin* liefert mit Zn u. Eg. die Base $C_{18}H_{17}ON_2$, aus CH_3OH gelbe Prismen, F. 140–141°. Chlorhydrat, wl. — *6,8-Diketo-5,9-dimethyl-5,6,8,9-tetrahydromalonaluminiumhydroxyd* (VII.), mit W. gelber Nd. S-haltig, der beim Umkrystallisieren aus Chlf. u. A. *6,8-Diketo-5,9-dimethyl-5,6,8,9-tetrahydromalonaluminiummethoxyd*, $C_{19}H_{19}O_4N_2$, liefert, gelbe Prismen, F. 240°. — Analog: *6,8-Diketo-5,9-dimethyl-5,6,8,9-tetrahydromalonaluminiummethoxyd*, $C_{18}H_{17}O_3N_2$, hellgelbe Prismen, F. 276–278°. Das durch Umfällen gereinigte Hydroxyd hat F. 135°. — *3,4-Oxido-2-oxy-1-methyl-1,4-dihydrochinoxalin*, $C_9H_8O_2N_2$, aus A. gelbe Prismen, F. 192–194°, unl. in Na_2CO_3 -Lsg., l. in NaOH. (Journ. Chem. Soc. London 123. 1069–89. 1923. South Kensington, Imp. Coll. of Sc. and Technol.) OHLE.

Prafulla Chandra Bây, Triäthylentri- und tetrasulfide. Teil III. Die *Sulfone, Sulfine und Sulfonsäuren der Reihe. Ausdehnung auf Stuffers Gesetz.* (II. vgl. Journ. Chem. Soc. London 121. 1279; C. 1922. III. 1370.) Vf. erhielt durch Oxydation von Triäthyltrisulfid mit $KMnO_4$ in saurer Lsg. *Triäthyltrisulfon* (I), mit HNO_3 jedoch eine *Verb.* ($C_2H_5)_3S_2O_4, H_2O$ (II). Nach dem Gesetz von STUFFER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23. 3226 [1891]) mußten diese Oxydationsprodd. hydrolysierbar sein. Die Hydrolyse mit $Ba(OH)_2$ erfolgte nach dem Schema:



Im Gegensatz zur Verb. (III.) konnte (IV.) nicht völlig rein erhalten werden. Aus dem Auftreten von BaS bei der Hydrolyse von (II.) kann mit Sicherheit auf ein nicht oxydiertes S-Atom in dieser Verb. geschlossen werden. — Die Oxydation von β -Triäthyltetrasulfid mit HNO_3 erfolgt nach dem Schema:



Auf entsprechende Weise wurde aus γ -Triäthyltetrasulfid das Ba-Salz der *Triäthylendisulfondisulfonsäure* (VII.) erhalten. Bei der β -Verb. wurde die freie Säure (VII.) zur *Diäthylsulfondisulfonsäure* (VIII.) abgebaut.

Experimentelles. *Triäthyltrisulfon*, $C_6H_{12}O_6S_3$ (I.), aus konz. HNO_3 Krystalle, unl. in organ. Lösungsm., sublimiert bei hoher Temp. — *Salz* $C_6H_{11}O_{10}S_4Ba$ (III.), aus der Hydrolysierungslauge nach Beseitigung des überschüssigen Baryts durch CO_2 durch Zusatz gleichen Vol. A. zum konz. Filtrat, Krystalle. (IV.) bleibt im Filtrat. — *Triäthylendisulfonsulfid*, $C_6H_{12}O_4S_2, H_2O$ (II.), mit rauchender HNO_3 (100°, 1 Stde.), aus W. Prismen, Zers. bei etwa 150°. — *Salz* $C_6H_{11}O_2S_2Ba$ (V.), aus der Hydrolysierungslauge durch Zusatz von gleichem Vol. A. zum konz., von überschüssigem Baryt befreiten Filtrat, Krystalle. *Salz* $C_8H_{18}O_8S_3Ba, 3H_2O$ (VI.), aus der Mutterlauge des letzten Salzes. — *Ba-Salz der Säure VII.*, $C_8H_{12}O_{10}S_4Ba$, analog wie (II.), Verdampfen zur Trockne, Auskochen mit Aceton, Krystalle. *Ba-Salz der Säure (VIII.)*, $C_4H_8O_6S_2Ba$, aus dem Acetonauszug des vorigen Ba-Salzes durch Verdampfen zur Trockne, Auflösung in wenig W. u. Zusatz von $BaCO_3$, Krystalle. — *Ba-Salz der Äthan- α,β -disulfonsäure*,

$C_3H_4(SO_3)_2Ba$, aus Äthylendisulfid u. HNO_3 wie bei (II). (Journ. Chem. Soc. London 123. 2174—78. 1923. Calcutta, Univ.)

BOCK.

L. Debucquet, *Verbindung des Hexamethylentetramins und der Trichloressigsäure*. $C_6H_{12}N_4 \cdot CCl_3 \cdot CO_2H$, aus molekularen Mengen der Komponenten in alkoh. Lsg. in der Kälte. Flockiger Nd., nach einigen Tagen in mikrokristallin. Pulver verwandelt, Ausbeute ca 50%. Verflüchtigt sich von 140° an, im zugeschn. Röhrchen bei dieser Temp. gelb bis braun, gegen 190° rote Fl., unter Umständen gegen 140° Explosion. Sil. in W. mit saurer Rk. (Lackmus), l. in 10 Teilen 95%ig. A., weniger l. in Chlf., fast unl. in Ä. Gibt mit $AgNO_3$ Nd., l. in HNO_3 u. NH_3 . (Journ. Pharm. et Chim. [7] 28. 263—64 1923.)

SPIEGEL.

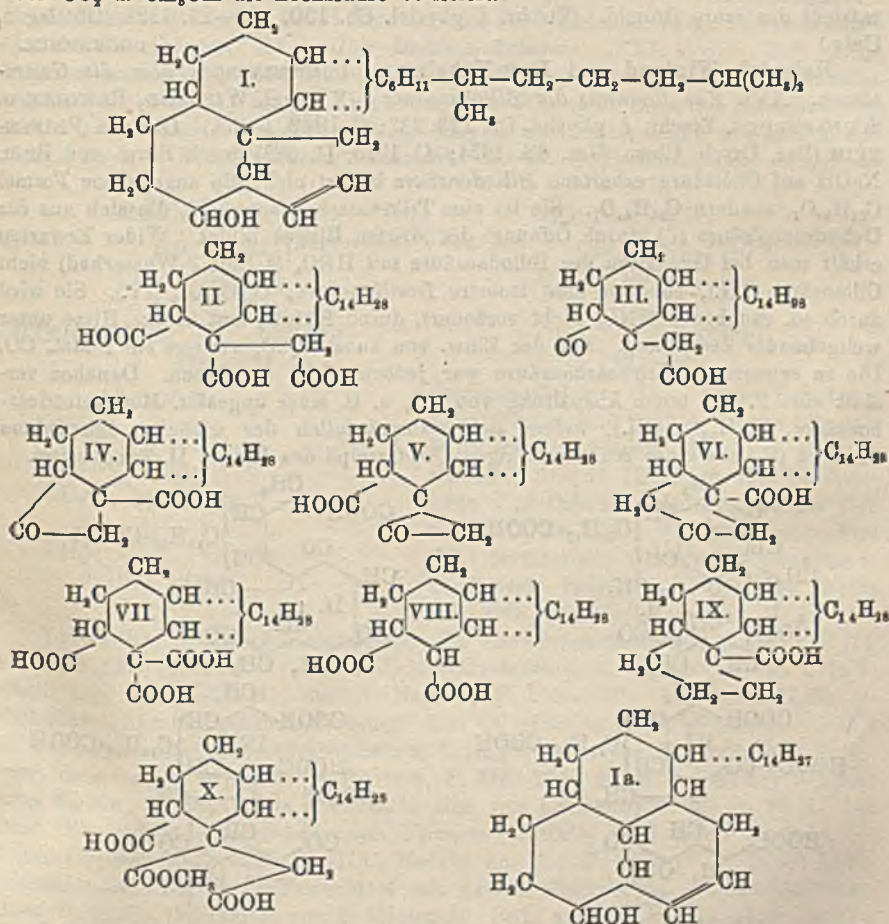
George Barger und Ellen Field, *Yohimbin (Quebrachin)*. Teil II. *Apoyohimbin und Desoxyyohimbin*. (I. vgl. Journ. Chem. Soc. London 107. 1025; C. 1915. II. 793.) Die bei der Einw. von k. konz. H_2SO_4 auf Yohimbin entstehende Säure ist augenscheinlich eine Esterschwefelsäure; denn die H_2SO_4 wird durch Erwärmen mit verd. NaOH auf 60° abgespalten, wobei aber nicht Yohimbin regeneriert wird, sondern ein um $1H_2O$ ärmeres Prod., *Apoyohimbin*, entsteht. Dieses Alkaloid läßt sich leicht zu *Dihydrapoyohimbin = Desoxyyohimbin* auf katalyt. Wege reduzieren. Neben der B. des Apoyohimbins verläuft noch ein anderer Prozeß, der unter Abspaltung von CH_2OH zur *Anhydroyohimbincarbonschwefelsäure* führt, in der die H_2SO_4 beträchtlich fester gebunden ist als in der Yohimbinschwefelsäure u. erst durch längeres Kochen mit alkoh. KOH abgespalten wird unter B. von *Apoyohimbinsäure*, die bei der Veresterung ebenfalls Apoyohimbin liefert. Apoyohimbinsäure entsteht auch bei der Verseifung der Esterschwefelsäure der Yohimbinsäure.

Versuche: *Apoyohimbin*, $C_{22}H_{36}O_2N_2$, oder $C_{31}H_{44}O_2N_2$, kurze Prismen F. 251 bis 252° , wl. in CH_2OH , A., Bzl., Chlf., Eg. oder Lg., besser in Ä., färbt sich am Licht oder bei längerem Erhitzen auf 120° . Die Lsg. in Eg. fängt nach längerem Aufbewahren an, gelblichgrün zu fluoreszieren. $[\alpha]_D = +40^\circ$. Chlorhydrat, aus verd. A. rhomb. Platten F. 299— 300° (Zers.), wl. in W. (1,1300 bei Zimmertemp.). — *Anhydroyohimbincarbonschwefelsäure*, $C_{30}H_{44}O_6N_2S$, aus W. Prismen. — *Apoyohimbinsäurechlorhydrat*, $C_{20}H_{29}O_3N_2 \cdot HCl$, aus wss. HCl Rosetten von Prismen F. 301° (Zers.), mäßig l. in h. W., aus dem es sich als Gel abscheidet. — *Yohimbincarbonschwefelsäure*, $C_{30}H_{36}O_6N_2S$, aus wss. NH_3 mit h. verd. HCl Nadelbüschel, durchweg swl. — *Desoxyyohimbin*, $C_{31}H_{40}O_2N_2$, durch Red. in Eg. mittels kolloidalem Pd. unter Überdruck (1,5 Atm. H_2), Dauer 4 Stdn. Aus CH_2OH Prismen F. 200— 203° , wl. in Ä., A. oder Essigester, am Licht u. in der Hitze viel stabiler als Apoyohimbin. (Journ. Chem. Soc. London 123. 1038—43. 1923. Edinburgh, Univ.)

OHLE.

A. Windaus, A. Rosenbach und Th. Riemann, *Über die Gliederzahl des Ringes 2 im Cholesterin und in den Gallensäuren*. Da die Fünfgliedrigkeit des Ringes 2 der Cholesterinformel (I), welche früher auf Grund der BLANCschen Regel aufgestellt worden war, aus manchen Gründen unwahrscheinlich erschien (vgl. WIELAND u. SCHULENBURG, Ztschr. f. physiol. Ch. 114. 175; C. 1921. III. 1284 u. WINDAUS, Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1919. 251; C. 1920. I. 82) u. da speziell der Übergang der durch Oxydation aus dem Cholesterin entstehenden Tricarbonsäure, $C_{24}H_{40}O_6$ (II), in eine Brenzsäure, $C_{23}H_{38}O_5$, Grund zum Zweifeln an der allgemeinen Gültigkeit der BLANCschen Regel bot, wurde die Konst. dieser Ketosäure, welcher bei Annahme der Formel I. die Formeln III., IV. oder V. zukommen könnten, näher erforscht. Die Brenzsäure oxydiert sich nicht mit k. $KMnO_4$ u. addiert kein H, mit konz. HNO_3 entsteht eine Tricarbonsäure, $C_{24}H_{38}C_6$, was auf die Anwesenheit einer cycl. gebundenen Gruppe $-CH_2-CO-$ deutet, wodurch sich Formel III. ausschließt. Die Formel IV. ist unwahrscheinlich, weil der Ester der Säure eine andere Verseifungsgeschwindigkeit besitzt wie die das Carboxyl am gleichen C-Atom tragende Ketosäure VI., die Vorstufe von II. Der Ketosäure

kommt daher die Formel V. zu u. dem Oxydationsprod. $C_{23}H_{38}O_6$ die Formel VII., eine substituierte Malonsäure, welche bereits in essigsaurer Lsg. mit verd. HCl 1 Mol. CO_2 abspaltet unter Übergang in die Säure $C_{23}H_{38}O_4$ (VIII.). Diese liefert bei der Dest. im Vakuum ein Anhydrid. Diese Reaktionsfolge spricht für die Cholesterinformel (I.), indes sich aus der Cholesterinformel Ia, in welcher der Ring 2 ein Sechsring ist, die Säure $C_{23}H_{38}O_6$ nicht als Malonsäure ableiten läßt. Ring 2 ist also ein 5-Ring. — Die Brenzsäure (VI.) ließ sich durch Red. nach CLEMENSEN in die Säure $C_{25}H_{42}O_4$ (IX.) überführen, in welcher nach HELL-VOLHARD-ZELINSKY an dem das Carboxyl tragenden C-Atom kein H mehr nachgewiesen werden konnte. Der Methyl ester von VI. konnte durch Oxydation in den Monomethylester der Tricarbonsäure X. übergeführt werden, welcher unter Abspaltung von CO_2 u. CH_3OH die Brenzsäure V. liefert.

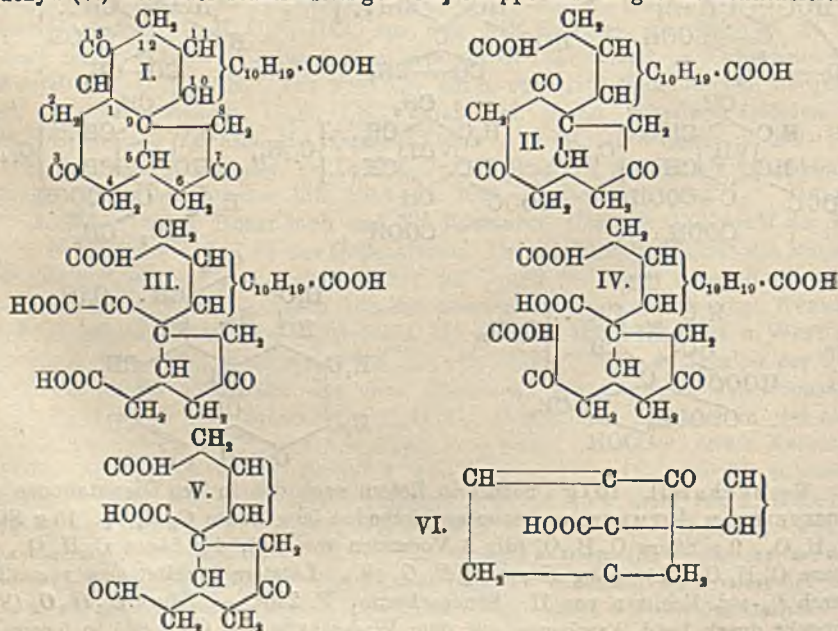


Versuchsteil. 100 g Cholesterin liefern nach den in den Dissertationen von ROSENBACH u. RIEMANN verbesserten Methoden 50 g Säure $C_{17}H_{24}O_4$, 16 g Säure $C_{27}H_{42}O_6$, 9 g Säure $C_{23}H_{38}O_6$ (die 3 Vorstufen von VI.), 4 g Säure $C_{24}H_{40}O_6$, 2 g Säure $C_{24}H_{40}O_6$ (II.), 0,8 g Säure $C_{21}H_{34}O_6$ (V.). Letztere bereitet man vorteilhaft durch $\frac{1}{2}$ -std. Erhitzen von II. Semicarbazon, F. 226°. — Säure $C_{23}H_{38}O_6$ (VII.) entsteht durch 1-std. Erwärmen auf dem Wasserbade von 0,6 g (V.) in 6 ccm Eg.

mit 12 cem HNO_3 1,4. Krystalle aus Eg., F. 180—185°, spaltet schon unterhalb des F. CO_2 ab. *Trimethylester*, Nadeln aus CH_3OH , F. 74°. — *Säure* $\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{O}_4$ (VIII.). Aus V. in w. Eg. Nadeln aus Eg., F. 210°. *Anhydrid*, $\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{O}_3$, aus verd. A. oder verd. Eg. Blättchen, F. 124°. Krystalle, im Vakuum unzers. destillierbar. — *Methylester der Säure* $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{O}_4$ (VI.), aus CH_3OH , F. 65°, ll. in Ä. PAe., Aceton u. Bzl., wl. in A. u. CH_3OH , sehr schwer verseifbar. — *Methylester der Säure* $\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{O}_4$ (V.), rhomb. Tafeln, F. 70°. — *Monomethylester der Säure* $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{O}_6$ (X.), durch Oxydation des Esters der Säure $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{O}_4$ mit CrO_3 in Eg. + W. Aus Essigsäure, F. 189°, ll. in Bzl. u. Aceton, wl. in k. A. u. Eg., swl. in PAe., Ausbeute 45%. Bei der Dest. im Hochvakuum entsteht V. — *Säure* $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{O}_8$ (IX.). Blättchen aus Eg., F. 156°, ll. in Ä. u. PAe. *Methylester*, perlmutterglänzende Blättchen, F. 56°, wl. in k. CH_3OH , ll. in anderen organ. Lösungsm., mit P + Br entsteht das saure Bromid. (Ztschr. f. physiol. Ch. 130. 113—25. 1923. Göttingen, Univ.)

GUGGENHEIM.

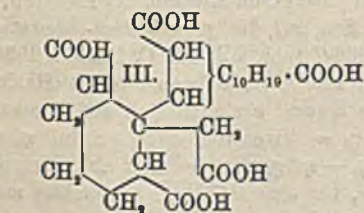
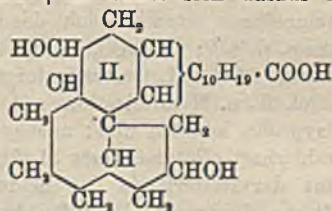
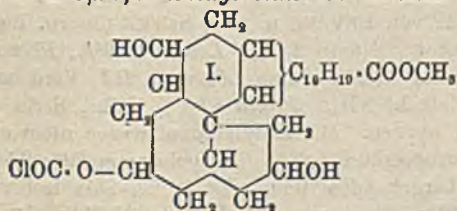
Heinrich Wieland und Lew Fukelman, *Untersuchungen über die Gallensäuren*. XVI. *Zur Kenntnis der Biliobansäure*. (XV. vgl. WIELAND, REWOLLE u. SCHULENBURG, Ztschr. f. physiol. Ch. 123. 237; C. 1923. I. 453.) Die von PRINGSHEIM (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1324; C. 1915. II. 883) durch Einw. von Br u. NaOH auf Cholsäure erhaltene *Biliodansäure* besitzt nicht die angegebene Formel $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_7$, sondern $\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{O}_7$. Sie ist eine Triketocarbonsäure (II), die sich aus der Dehydrocholsäure (I) durch Öffnung des dritten Ringes bildet. Wider Erwarten erhält man bei Oxydation der Biliodansäure mit HNO_3 (4 Stdn., Wasserbad) nicht Ciliansäure (III), sondern eine isomere *Isociliansäure*, $\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{O}_{10}$ (IV). Sie wird durch sd. rauchende HNO_3 nicht verändert, durch KMnO_4 erst in der Hitze unter weitgehender Zerstörung. Bei der Einw. von konz. H_2SO_4 verliert sie 1 Mol. CO . Die zu erwartende Tetracarbonsäure war jedoch nicht zu fassen. Daneben verläuft eine 2. Rk. unter Abspaltung von CO , u. B. einer ungesätt. Monoketotricarbonsäure, $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{O}_7$ (VI), indem sich wahrscheinlich der zunächst entstandene Aldehyd (V.) mit einer reaktionsfähigen CO_2 -Gruppe des Ringes II. kondensiert.



Biliodansäure, $C_{24}H_{34}O_7$ (II.), aus Cholsäure in KOH mit w. Br₂ (1 Sde.). Ausbeute 10%. Nadeln, bisweilen rhomboedr. Prismen aus 50%ig. A., F. 303° (Zers.). Dunkelfärbung bei 285°, swl. in Ä., Bzl., Essigester, in h. A., zl. in sd. CH₃OH, ll. in h. verd. A. In h. W. wl., in unreinem Zustand zl. Ba-Salz, Krystalle aus h. W. Na-Salz, $C_{24}H_{33}O_7Na_2$, aus alkoh. Lsg. *Methylester*, $C_{26}H_{38}O_7$, aus CH₃OH Nadeln, F. 186—187°. *Monoxim*, $C_{24}H_{33}O_7N$, Nadeln aus A. + W., F. 196°. — *Isociliansäure*, $C_{24}H_{34}O_{10}$ (IV.). Nadeln aus 50%ig. A., F. 316—317° (Zers.), l. in 500 Tln. h. W. Ba-Salz, Krystalle aus h. W. — *Neutraler Methylester*, $C_{28}H_{42}O_{10}$. Nadeln aus h. CH₃OH, wl. in Ä. — *Säure* $C_{23}H_{32}O_7$ (VI.). Krystalle aus 50%ig. A., F. 320—321°. Unbeständig gegen KMnO₄, grünliche Fluorescenz mit Essigsäureanhydrid + konz. H₂SO₄. (Ztschr. f. physiol. Ch. 130. 144—51. 1923. Freiburg i. Br., Univ.)

GUGGENHEIM.

Heinrich Wieland, Ernst Honold und José Pasoual-Vila, *Untersuchungen über die Gallensäuren*. XVII. Über *Isodesoxycholsäure*. (XVI. s. vorst. Ref.) Beim Erhitzen des durch Einw. von COCl₂ auf Cholsäureester entstehenden *3-Chlorkohlensäurecholsäureesters* (I.) erfolgt Abspaltung von CO₂ unter B. von *3-Chlorkohlensäureester*, aus dem nach Verseifung mit Na-Amylat unter Abspaltung von HCl *Δ-2,3-oder Δ-3,4-7,13-Dioxycholsäure* entsteht. Mit Pd + H bildet sich daraus die



Isodesoxycholsäure (II.). Diese liefert bei der Oxydation mit H₂CrO₄ die bereits von WIELAND u. BÖRSCH (Ztschr. f. physiol. Ch. 106. 190; C. 1919. III. 718) beschriebene *7,13-Diketocholsäure*, welche sich mit HNO₃ (D. 1,5) in die *Isocholoidansäure* (III.) verwandelt. Desoxycholsäureester u. Cholesterin reagieren in gleicher Weise mit COCl₂ wie Cholsäure.

Versuche. *4-Chlorkohlensäureester des Cholsäuremethylesters*, $C_{28}H_{41}O_5Cl$ (L), aus w. Ä., F. 140—141°. — *3-Chlor-7-13-dioxycholsäure*, $C_{24}H_{39}O_4Cl$, aus I. in h. alkoh. Lsg. mit NaOC₂H₅, aus A. Nadeln, F. 196—197°. Mit konz. H₂SO₄ + Essigsäureanhydrid Hellrosarotfärbung. Das Cl ist nicht leicht abspaltbar. — Mit sd. Na-Amylat entsteht *Dioxycholsäure*, $C_{24}H_{38}O_4$, dimorphe Krystalle aus Essigester, dann aus A. krystallisiert Prismen, F. 216—217°, direkt aus A. krystallisiert feine Nadeln, F. 181°. Die Alkalisalze sind nur bei neutraler Rk. in W. l., bei alkal. Rk. erfolgt Abseheidung von Flittern. KMnO₄ wird sofort entfärbt. — *β-Isodesoxycholsäure*, $C_{24}H_{40}O_4$ (II.). Nadeln aus A., F. 226—227°. Bildet keine Additionsverb. Farbkr. hellkarminrot mit grüner Fluorescenz. — *β-Isocholoidansäure*, $C_{24}H_{38}O_{10}$ (bearbeitet von S. Michael). Swl., aus 40%ig. Essigsäure Nadeln, F. 273° (Zers.). Entsteht auch aus Pseudodesoxybiliansäure (vgl. BORSCH u. ROSENKRANZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 342; C. 1919. I. 372) in geringer Ausbeute. — *Chlorkohlensäureester des Desoxycholsäuremethylesters*, $C_{28}H_{41}O_5Cl$. Aus Ä., F. 137—138° (Zers.). — *Chlorkohlensäureester des Desoxycholsäureäthylesters*, $C_{27}H_{43}O_5Cl$, F. 114° (Zers.). Bei der Schmelze entsteht *3-Chlor-7-oxycholsäuremethylester*, $C_{25}H_{41}O_5Cl$, Nadeln aus CH₃OH, F. 121—122°, Ausbeute 30%. — *Chlorkohlensäure-*

cholesterylester, $C_{28}H_{46}O_2Cl$. Aus Aceton, F. 117—118° (Zers.). Beim Erhitzen über den F. entsteht hauptsächlich Cholesterylchlorid, F. 86—90°. — *Cholsäuremethyl-esterurethan*, $C_{28}H_{49}O_6N$, aus Chlorkohlensäureester in Ä., Bzl. oder Essigester u. NH_3 . Aus Essigester Nadeln, F. 142°. — *Cholsäuremethyl-esterphenetylurethan*, $C_{34}H_{41}O_7N$, aus Chlorkohlensäureester u. Phenetidin in äth. Lsg. Aus w. Ä. oder Essigester Nadeln, F. 172—173°. — *Desoxycholsäuremethyl-esterurethan*, $C_{26}H_{43}O_6N$ (bearbeitet von W. Bülow). Krystalle aus CH_3OH . Nach dem Verjagen des Krystallalkohols F. 150—151°. — *Cholesterylurethan*, $C_{28}H_{47}O_2N$, Nadeln, F. 217°. (Ztschr. f. physiol. Ch. 130. 326—37. 1923.) GUGGENHEIM.

H. D. Dakin, *Die Aminosäuren des Zeins*. Bei Anwendung der früher (Journ. Biol. Chem. 44. 499; C. 1921. I. 454) beschriebenen Butylalkoholmethode auf das H_2SO_4 -Hydrolysat von 500 g *Zein* fanden sich in dem mit Butylalkohol extrahierbaren Teil 53,4% Monoaminosäuren. Das nur schwierig auskristallisierende Tyrosin (5,3%) ließ sich von den übrigen Monoaminosäuren am besten abtrennen, wenn das Gemisch mit $KOCN$ in die Hydantoin-säuren übergeführt wurde. Nach Abtrennung der wl. Verbb. des Leucins u. Phenylalanins wurde die *Hydantoin-säureverb. des Tyrosins* aus dem Filtrat mit Ä. extrahiert. Der in W. ll. Teil des Ätherrückstandes lieferte mit HCl *Oxyphenylhydantoin*, F. 259—261°. Die übrigen Monoaminosäuren wurden nach der Methode von LEVENE u. VAN SLYKE (Journ. Biol. Chem. 6. 419; C. 1909. II. 1754) getrennt. *Alanin* 3,8%, *Leucin* 25,0%, *Phenylalanin* 7,6%. Letzteres reinigt man am besten durch Lösen in H_2O , Verd. mit absol. A. u. Neutralisation mit methylalkoh. NH_3 . *Prolin* 8,9%, *Valin*, *Serin* u. *Oxyprolin* konnten nicht nachgewiesen werden. Mit Butylalkohol waren nicht extrahierbar: *Glutaminsäure* 31,3%, *Asparaginsäure* 1,8%, β -*Oxyglutaminsäure* 2,5% (aus der Mutterlauge der beiden vorübergehenden über das ll. Zn-Salz isoliert). (Ztschr. f. physiol. Ch. 130. 159—68. 1923. Scarborough-on-Hudson, N. Y.) GU.

R. de Izaguirre, *Über den Einfluß der Zeit auf die physikalisch-chemischen Eigenschaften von Gelatinedösungen*. (Vgl. Kolloid-Ztschr. 32. 47; C. 1923. I. 1596.) Vf. untersucht eine *Gelatine* mit 14,9% W. u. 1,16% Asche von STOESS (Heidelberg), die ganz durchsichtige Lsgg. gab. Die Konz. beziehen sich auf Trocken-substanz. Viscositätsmessungen bei 20°: $\eta_t = \text{Viscosität nach } t \text{ Stdn, } \eta_0 = \text{Anfangswert}$. Für eine 0,5%ig. Lsg. nimmt $(\eta_t - \eta_0)/\eta_t$ mit der Zeit ab, für eine 1,0%ig. nimmt der Ausdruck mit der Zeit zu, für eine 0,75%ig. beobachtet man anfangs eine Zu-, zum Schluß eine Abnahme. Bei der 0,5%ig. Lsg. war η von der mechan. Behandlung unabhängig, bei den konzentrierteren nicht. Eine aschefreie, aber „denaturalisierte“ *Gelatine* der Elektrosmose-A.-G. Berlin zeigte ganz geringe zeitliche Änderungen von η ; das gleiche gilt für die Mutarotation der *Gelatine*-lsgg. ($[\alpha]_D^{20}$). Da nach Wo. OSTWALD $[\alpha]_D = K \cdot t^n$ ist, müßten die $\log \alpha$, gegen die $\log t$ aufgetragen, gerade Linien ergeben, was für die nicht denaturalisierte *Gelatine* genau zutrifft. n ist für eine 0,75 u. eine 1,0%ig. Lsg. fast gleich (0,082 u. 0,083). — 0,75%ig. Lsgg. der nicht naturalisierten, etwas Asche haltenden *Gelatine* werden bei 20° mit steigenden HCl -Zusätzen auf Viscositätsänderungen untersucht. Die Lsgg. werden stets in derselben Weise hergestellt; die HCl wird erst zu der erkalteten Lsg. gegeben. So werden gut reproduzierbare Resultate erhalten. Die HCl -Konz. wachsen von 0,000588 n bis 0,23 n . Kleine Zusätze (bis 0,0091 n) erhöhen die Anfangsviscosität, aber verringern die zeitliche Änderung u. den Einfluß der mechan. Behandlung. Bei Zusatz von 0,00912- n . HCl erreicht die Anfangsviscosität ihr Maximum. Für stärkere Zusätze ist die zeitliche Änderung wieder größer, der Anfangswert kleiner.

Die Anfangsviscosität, die wie die elektr. Ladung, die Quellung u. der osmotische Druck mit bestimmtem p_H (dem isoelekt. Punkt) durch ein Minimum geht, müßte demnach direkt vom Grade der Hydratation abhängen. In konz. Lsgg. wie

den hier untersuchten, hat die Gelatinierung so großen Einfluß, daß die Viscosität (nach einiger Zeit) um so größer sein müßte, je geringer die Hydratation ist. Um zu sehen, ob der osmot. Druck denselben zeitlichen Gang aufweist wie die Viscosität, wird der osmot. Druck von HCl-haltigen 0,75%ig. Lsgg. bei 20° mittels Kollodiummembranen (auf Zylindern von porösem Porzellan) gemessen, außen befindet sich eine HCl-Lsg. von gleicher Konz. wie innen. Die Membranen waren für Gelatine vollkommen undurchlässig. Ohne HCl-Zusatz war der osmot. Druck der 0,75%ig. Lsg. 30,2 mm; er nimmt später durch Gelatinierung u. Deshydratation langsam ab. HCl wird in den Konz. 10^{-5} n., 10^{-4} n., 10^{-3} n., 3×10^{-3} n., 5×10^{-3} n., 10^{-2} n. u. 10^{-1} n. zugesetzt: Maximaldruck 21,8, 16,5 mm bei 10^{-5} u. 10^{-4} n.; zeitliche Abnahme u. Gelatinierung. Bei 10^{-3} n. HCl Maximalwert 71,4 mm, nach 24 Stdn. eine geringe Abnahme; bei 3×10^{-3} n. HCl keine Abnahme nach Erreichung von 210 mm; bei 5×10^{-3} n. HCl Maximum bei 191,9 mm, dann deutliche Abnahme; bei 10^{-2} n. HCl Maximalwert 144,9, dann Abnahme, bei 10^{-1} n. HCl 12,3 mm. Also steigen der osmot. Druck u. die Anfangsviscosität mit dem Hydratationsgrade an, während die zeitliche Änderung, die ein Zeichen von Gelatinierung ist, um so deutlicher auftritt, je geringer der Hydratationsgrad ist. Bei Gelatine u. anderen Proteinen tritt nach Erreichung des Maximums der Hydratation bei 0,005—0,01 n. H⁺ ein Deshydratationsprozeß auf, der die Hydrolyse u. die Peptisation überwiegt. Es ist nicht nötig, die Gelatinierung durch die B. einer neuen (rein hypothet.) Gelatineart zu erklären. (Anales soc. espanola Fis. Quim. 21. 330 bis 354. 1923. Leipzig, Phys.-chem. Inst.)

W. A. ROTH.

E. Biochemie.

Rudolf Höber und Mario Garcia Banus, Zur Theorie der sog. physiologischen Permeabilität der Zellen. Bisher gab es fast noch keinen Beweis dafür, daß ein Stoff, welcher in die ruhenden Zellen nicht nachweisbar eindringt, während der Erregung hineingeht. Cyanol u. Fuchsin S dringen in ruhende Spirogyren ebensowenig ein wie Neutralsalze. Durchströmt man aber eine Kammer, die die Algen enthält, mit Gleichstrom, dessen Richtung alle 10 Sek. gewechselt wird, so wird durch diese elektr. Erregung das Protoplasma durchgängig gemacht, so daß gesunde Zellen sich färben. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 201. 14—15. 1923. Kiel, Univ.) WF.

William Seifriz, Reverse Phase in Emulsionen und Protoplasma. Emulsionen von Olivenöl, in denen eine der Seifen, Na-Oleat oder Na-Stearat, emulgieren, sind Systeme Öl in W., die mit BaCl₂ reversibel sind. Öl emulsionen mit Casein, Gliadin, Cholesterin oder Kephalin als wss. Phase sind Systeme W. in Öl, reversibel mit NaOH. Öl emulsionen, in denen Saponin (Senegin, Smilacin), Gelatose, arab. Gummi, Albumin, Lecithin oder frisches Spinatextrakt emulgieren, bilden Systeme Öl in W., die mit BaCl₂ nicht reversibel sind. CaCl₂ u. Ba(OH)₂ wirken fast stets wie BaCl₂, dagegen wirkt NaCl in keinem dieser Fälle reversibel, aber „unterbrechend“, sodaß eine Trennung der beiden fl. Phasen eintritt. Obige Tatsachen u. die weitere, daß NaOH nicht durch NaCl ersetzt werden kann, um den reversen Zustand herbeizuführen, sprechen dafür, daß das Kation in der reversen Phase nicht allein der bestimmende Faktor ist. (Amer. Journ. Physiol. 66. 124—39. 1923. Yale Univ.) WF.

E₃ Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

Carl Myrbäck, Über die Inaktivierung der Saccharase durch Schwermetalle. Die Vers. von v. EULER u. SVANBERG (Fermentforschung 3. 330; C. 1920. III. 200) werden mit nach v. EULER u. SVANBERG (Ztschr. f. physiol. Ch. 109. 75; C. 1920. III. 96) weiter gereinigten Präparaten wiederholt. Bei allen untersuchten Metallen ist die Inaktivierung vom Reinheitsgrad stark abhängig, wobei sehr reine Präparate

die Abhängigkeit der Vergiftung von der Zeit sowie die mit dem DANYSZ-Effekt (DANYSZ, Ann. Inst. Pasteur 16. 331; C. 1902. II. 295. v. EULER u. MYRBÄCK, Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 33. 483; C. 1923. III. 455) in Analogie gesetzte „Selbstregeneration“ des Enzyms nicht mehr zeigen. Man findet nämlich bei reinen Präparaten auch nach kurzer Wrkg. des Giftes Konstanz oder leichtes Ansteigen der Reaktionskonstanten. Die beiden Erscheinungen können als ein Merkmal der Reinheit eines Enzympräparates angesehen werden. Die Vergiftungen durch Hg bezw. Ag, Cu, Pb zeigen charakterist. Erscheinungen. Für Hg gilt: Die Kurve (relative Aktivität: Giftmenge) stellt eine Dissoziationskurve dar. — Innerhalb einer breiten optimalen Zone ist die Vergiftung unabhängig vom p_H . — Die Konz. an Rohrzucker schützt gegen die Inaktivierung. — Aus der Kurve ($k \cdot 10^{-4}$ Inaktiv. : $k \cdot 10^{-4}$ ohne Gift) läßt sich ein oberer Grenzwert der vergifteten Menge Saccharase extrapolieren, dem eine bestimmte Menge $HgCl_2$ entspricht. Vf. berechnet das Hg-Äquivalent (pro Mol. Hg) zu 3530, die K. der Hg-Saccharase zu $6,6 \cdot 10^{-7}$. Berechnet man diese Konstante aber mit Hilfe der von v. EULER u. LAURIN (Ztschr. f. physiol. Ch. 110. 55; C. 1920. III. 598) bezw. WILLSTÄTTER, GRASER u. KUHN (Ztschr. f. physiol. Ch. 123. 1; C. 1923. I. 352) ermittelten K. der Saccharase-Saccharose-Verb. ($= 0,03$), so erhält man K. der Hg-Saccharase $= 1,0 \cdot 10^{-7}$. Die Ursache des Abweichens der beiden Werte voneinander wird erörtert, aber nicht entschieden.

Die neuen Unterss. über Vergiftung durch Ag, Cu, Pb zeigen: Die zur Vergiftung nötige Ag-Menge wird mit steigendem Reinheitsgrad kleiner. Diese Messungen sind bei sehr reinen Präparaten noch nicht ganz zuverlässig. — Zu der Annahme von v. EULER u. SVANBERG (Fermentforschung 3. 330; C. 1920. III. 200), welche das Fehlen der Inaktivierung durch kleinste Ag-Mengen auf Verunreinigungen zurückführen, wird bemerkt, daß hier auch ein Einfluß der Acidität vorliegen kann (vgl. v. EULER u. MYRBÄCK, Svensk. Kem. Tidskr. 34. 222; C. 1923. III. 314. — v. EULER u. SVANBERG, Fermentforschung 4. 142; C. 1921. I. 154.). — Die Vergiftungskurven für Cu u. Pb sind der des Ag durchaus ähnlich, wobei Pb (vgl. WILLSTÄTTER, GRASER u. KUHN, l. c.) am wenigsten schädigt. — Die Vergiftung ist von der Substratkonz. nicht unabhängig. Rohrzucker bildet mit Saccharase eine Verb., welche spontan in die Endprodd. des Prozesses zerfällt. Bei Ag kann man infolge des Fehlens einer Schutzwrkg. des Substrates nicht wie bei Hg eine Verteilung des Enzyms zwischen Substrat u. Gift annehmen. Vielmehr glaubt Vf., daß die Enzym-Substrat-Verb. mit dem Ag^+ ein sehr wenig dissoziiertes Salz liefert, welches die Fähigkeit zu spontanem Zerfall verloren hat. Vf. berechnet unter dieser Annahme die K. der Verb. Ag-Saccharase-Saccharose zu $10^{-7,55}$, das Ag-Äquivalent zu 2600 (näheres s. Original).

Da neuere Verss. die Abwesenheit von P (WILLSTÄTTER, GRASER, KUHN, l. c.) u. das Vorhandensein von S (v. EULER u. JOSEPHSON, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 446; C. 1923. I. 1331) ergaben, wird als Vergleichsfall die Ag-Bindung durch Cystein untersucht, welches ohne Beeinflussung durch p_H eine starke Bindungskraft für Ag hat. — In Verfolgung der Verss. von FALES u. NELSON (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 2769; C. 1916. I. 567) wird gezeigt, daß Zusatz von Na-Acetat eine Horizontalverschiebung der Dissoziationskurve bewirkt. (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 8. Nr. 29. 1—37. 1923. Stockholm, Labor. d. Hochschule.) A. R. F. HESSE.

Karl Myrbäck, Über die Inaktivierung der Saccharase durch Amine. Im Anschluß an frühere Verss. von v. EULER u. MYRBÄCK (Ztschr. f. physiol. Ch. 125. 297; C. 1923. I. 1597) werden Kurven für die Abhängigkeit der relativen Aktivität vom p_H bei Vergiftung mit p-Toluidin bezw. Anilin gegeben. Bei Toluidin ist die Inaktivierung als Funktion der berechneten Menge freier Base von der Acidität ziemlich unabhängig; allerdings scheint sie bei $p_H = 2 - 4$ etwas größer zu sein;

bei Anilin findet man in diesem Gebiet eine viel stärkere Vergiftung, was auf den Einfluß eines noch unbekanntem Faktors schließen läßt. Unter der Annahme, daß nur das freie Enzym und nicht die Enzym-Substrat-Verb. Amin zu binden vermag, berechnet Vf. die *K*. der Saccharase-Toluidin-Verb. zu $1,2 \cdot 10^{-5}$. — v. EULER u. SVANBERG (Fermentforschung 4. 29; C. 1920. III. 639) konnten keine Inaktivierung durch Ammonsalze feststellen bei $p_H = 4,4$ u. Konz. an freiem NH_3 von $0,9 \cdot 10^{-6}$. Bei $p_H 6$ u. Konz. an $NH_3 = 5,6 \cdot 10^{-6}$ n. erhält man aber mit Ammonsalzen ebenso starke Inaktivierung wie mit arom. Aminen. Man muß bei Beurteilung der „Giftigkeit“ der Amine nicht nur die Größe der Inaktivierung durch eine bestimmte Menge Gift bestimmen, sondern auch immer aus dem p_H berechnen, wieviel „Gift“ sich wirklich in „giftiger Form“ befindet. (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 8. Nr. 32. 1—11. 1923. Stockholm, Labor. d. Hochschule.) A. R. F. HESSE.

Nestor Morales Villazon, *Bakteriophage mit Wirkung auf den Pestbacillus*. Der beobachtete Bakteriophage, wirksam gegen den Yersinschen Pestbacillus, Typus Bachmann I, vermochte nach Anreicherung durch Passage bei gleichzeitiger Einverleibung mit Pestbazillen an verschiedenen Stellen des Meerschweinchenkörpers zwar nicht den Tod zu verhindern, wohl aber das Auftreten von Läsionen u. den Befund von Bacillen (es wird angenommen, daß große Mengen Bacillen zugrunde gingen u. der Tod durch das bei der Lyse freigewordene Endotoxin eintrat). Ein mit dem Bakteriophagen geimpftes Meerschweinchen widerstand einer mehrfach tödlichen Bacillengabe. (C. r. soc. de biologie 89. 754—56. 1923. Buenos-Aires.) SPIEGEL.

J. da Costa Cruz, *Über die Natur des Bakteriophagen. Einfluß der Elektrolyten*. In 1%ig. Peptonwasser ohne Zusatz vermag sich der Flexnersche Bacillus zu vermehren, während der Bakteriophage hier seinen üblichen Einfluß nicht ausübt. Dies ändert sich auch nicht bei Zusatz von Zuckern, wohl aber bei dem von Neutralsalzen, die demnach an der Aktivität des Bakteriophagen beteiligt sind. Die Fortimpfung von lysinhaltiger Bouillonkultur in wachsende Verdünnungen von Peptonwasser führt schließlich dazu, daß die Bacillen, die in den ersten Kulturen nur scheinbar erbliche Ernährungsschädigung nach BORDET erlitten hatten, sich wieder vermehren. Vf. glaubt auf Grund dieser Beobachtungen, daß der Bakteriophage weder ein Virus noch eine mutator. Bacillensekretion ist, daß die übertragbare Lyse vielmehr mit viel komplizierteren Phänomenen, vielmehr vergleichbar der B. von Thrombin bei der Blutgerinnung, verknüpft ist. (C. r. soc. de biologie 89. 759—62. 1923. Brasilien.) SPIEGEL.

B. Otto und **H. Munter**, *Weitere Untersuchungen zum d'Herelleschen Phänomen*. (Vgl. Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 98. 302; C. 1923. I. 970.) Die nach der Anordnung von CONEADI u. KURPJUWEIT (Münch. med. Wchschr. 52. 1761ff; C. 1905. II. 1039) gewinnbaren „Autotoxine“ sind vom d'Herelleschen Lysin verschieden. Sie lassen sich weder in abgetöteten Bouillonkulturen noch in Filtraten nachweisen u. werden durch ein mit bakteriophagem Lysin gewonnenes Antilysin in ihrer Wrkg. nicht wesentlich beeinflußt. — Bzgl. der Einw. von dem Agar zugesetztem Lysin wurde festgestellt, daß sie auf Bakterien, die auf die Oberfläche mit dem Spatel verbracht waren, ebenso wie beim Auftropfverf. erfolgt, bei in den Agar miteingesäten aber kaum Schädigung des Wachstums hervorruft. — Entsprechend den Befunden von DOERE u. Mitarbeitern fanden auch Vf. bei der B. von Lysin in Gelatine bestimmter Konz. vor dem Anstieg des Lysins keinen nachweisbaren Abfall der Bakterienzahl. Sie vermochten ebenso wenig wie früher, entgegen einigen Angaben der Literatur, Lysin aus toten Bakterien zu gewinnen. Bei derartigen Verss. bilden keimhaltige Lysine eine wichtige Fehlerquelle. Zur Prüfung darauf wird als geeignetstes Verf. Best. des Titors der lysinhaltigen Bouillon vor u. nach Bebrütung empfohlen. — „Taches vierges“ (vgl. Vf. u.

WINKLER, Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 96. 118; C. 1923. I. 258) wurden auch in Kolkulturen bei Stuhlausstrichen auf Agarplatten gefunden. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 100 402—15. 1923. Berlin, Inst. „ROBERT KOCH“) SP.

Fernand Wyss, *Änderung in Morphologie und Säureresistenz des humanen Tuberkelbacillus unter Einfluß eines Saponins* Auf einem von TERROINE u. LOBSTEIN (Bull. de la soc. de chim. biol. 5. Nr. 3 [1923]) angegebenen künstlichen glycerin-haltigen Nährboden wuchs der Tuberkelbacillus bei Zusatz von Saponin (4 Tropfen 0,25%ig. Lsg. auf 10 ccm) wie ohne solchen, die Individuen zeigten aber eine bisher nicht beobachtete Art von Verzweigung u. sehr verminderte Säurefestigkeit. (C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 719—20. 1923.) SPIEGEL.

E₄ Tierphysiologie.

W. E. L. Brown und A. V. Hill, *Die Sauerstoffdissoziationskurve des Blutes und ihre thermodynamische Grundlage*. Die reversible Rk. zwischen Hämoglobin u. O_2 : $Hb + O_2 \rightleftharpoons HbO_2$, verläuft so, als ob in Lsgg., die nicht durch Dialyse sorgfältig gereinigt sind, der osmot. Druck der reagierenden Körper auf einen bestimmten Bruchteil infolge einer Polymerisation herabgesetzt sei. Die Rk. müßte dann folgendermaßen formuliert werden: $(Hb)_n + n \cdot O_2 \rightleftharpoons (HbO_2)_n$. Da die Annahme, daß die Rk. eine reversible sei, noch nicht völlig sichergestellt ist, haben Vff. ein experimentum crucis in dieser Beziehung folgendermaßen angestellt. Sie berechneten aus dem beobachteten Effekt der Temp. auf die O_2 -Dissoziationskurve mit Hilfe der VAN'T HOFF'schen Isochore die Rk.-Wärme q eines Grammoleküls Hämoglobin $(Hb)_n$ mit Sauerstoff u. dividierten das so erhaltene q durch die direkt beobachtete Rk.-Wärme Q eines Grammol. O_2 mit Hämoglobin; was eine unabhängige Best. des Polymerisationsgrades n ergab. Da das so erhaltene n mit der Form der Dissoziationskurve stimmt u. auch mit dem n -Werte, der sich aus dem Einfluß von Säure auf die Dissoziationskurve berechnet, so kann hier kein bloßer Zufall vorliegen. In ihren experimentellen Unterss. haben Vff. lediglich das defibrinierte Blut berücksichtigt. Zur Blutgasanalyse wurden Tonometer u. ein Differentialblutgasapp. benutzt. Es wurde hiermit die Änderung des Dampfdrucks bei Zufügung von Blut zu 0,2% NH_3 -Lsg. untersucht sowie der Einfluß dieser Veränderung auf die Genauigkeit der Bestst. Bei einigen Verss. war NH_3 durch 1% Na_2CO_3 -Lsg. ersetzt u. das Blut durch Saponin in einen Lack übergeführt. CO_2 -freies Blut wurde mit Hilfe von Borsäure erhalten. Zur Best. der Rk.-Wärme wurde das reduzierte Blut in einem Vakuumgefäß mit O_2 geschüttelt u. die Temp., Erhöhung durch eine elektr. Methode gemessen. Der allgemeine Einfluß der Temp. ist eine Herabsetzung des Grades der Sättigung von Hämoglobin mit Sauerstoff.

Der Exponent n der Gleichung $\frac{y}{1-y} = Kx^n$, in welcher y das Vol. des vom Hämoglobin in reversibler Rk. aufgenommenen O_2 beim Partialdruck x des letzteren, K eine von der Temp. abhängige Konstante bezeichnet, ist unabhängig von der Temp. Zur Deutung der Verss. wird angenommen, daß das polymetrisierte Hämoglobin $H(Hb)_n$ eine schwache Säure ist, deren K stark durch die Verb. mit O_2 oder CO erhöht wird. Im Gegensatz zu n erleidet K eine Veränderung durch die Temp. Diese Temp.-Veränderlichkeit führt bei Ggw. von CO_2 zu der Rk.-Wärme 19000 cal., bei vollständiger Abwesenheit von CO_2 zu 30500 cal., in CO_2 -freiem mit Borsäure versetztem sauren Blut zu 30000 cal. Der Unterschied zwischen den beiden ersten Werten wird darauf zurückgeführt, daß die stärkere Säure $H(HbO_2)_n$ CO_2 austreibt, wobei eine Wärmeabsorption auftritt. Die Berechnungen beziehen sich auf eine mittlere Temp. von 34°. Direkte calorimetr. Messungen ergaben für konstanten Druck die entwickelte Wärme Q , wenn im Blut sich 1 Grammol. O_2 mit Hämoglobin verbindet. Auch hier spielen die Beimischungen eine wesentliche Rolle. So wird

bei Abwesenheit von CO_2 u. $34^\circ \text{Q} = 15000 \text{ cal.}$, in borsaürhaltigem Blut bei 34° 11500 cal., bei 11° 14100 cal. Die Daten für konstantes Vol. werden hieraus berechnet. Die Rk.-Wärme von CO mit reduziertem Blut ist fast 50% höher als diejenige mit O_2 . Danach muß bei höherer Temp. O_2 allmählich das CO aus dem Blute verdrängen. Aus der Verminderung der Rk.-Wärme von O_2 mit Blut bei steigender Temp. wird berechnet, daß die spezif. Wärme von oxydiertem Blut um 0,1% größer ist als diejenige von reduziertem Blut. Bei 37° ergibt sich die Säuredissoziationskonstante von ungesättigtem Hämoglobin $\text{H}(\text{Hb})_n$ zu $7,5 \cdot 10^{-9}$, von gesättigtem $[\text{H}(\text{HbO}_2)_n$ oder $\text{H}(\text{HbCO})_n]$ zu $5 \cdot 10^{-7}$. Sie dienen zur quantitativen Erklärung des Einflusses von Säure u. CO_2 auf die Dissoziationskurve. Die Dissoziationskonstante des Hämoglobins als Säure wächst mit der Temp., woraus folgt, daß der Einfluß einer gegebenen Änderung des $[\text{H}^+]$ -Gehalts auf die Dissoziationskurve bei niedriger Temp. größer ist als bei höherer. (Proc. Royal Soc. London. Serie B. 297–334. 1923. Manchester, Physiol. Lab.) BYK.

H. Koenigsfeld, *Über Komplementkonservierung durch Trocknung.* Mittels eines von STRAUB u. GAEDE angegebenen App., mit dem in wenigen Min. große Flüssigkeitsmengen bequem, einfach u. vollständig schonend getrocknet werden können, gelingt es, Komplement (Meerschweinchenserum) in einer für die Praxis dauernd haltbaren Form zu konservieren. Das getrocknete Komplement ist gegenüber Wärme u. Licht außerordentlich widerstandsfähig. Auch nach seiner Wiederauflösung in dest. W. bleibt das Trockenkomplement (Herst.: Pharm. Inst. LUDW. WILH. GANS, Oberursel) tagelang wirksam. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 99. 162–71. 1923. Freiburg i. Br., Univ.) WOLFF.

Werner Lipschitz und Helmuth Freund, *Die Beziehung der baktericiden Wirkungsstärke von Chinin und Hydrocupreinhomologen zu ihrer Atmungshemmung gegenüber Bakterien und Körperzellen.* Zur Klärung der Frage nach der Wrkg. der Hydrocupreinhomologen auf die Atmung von Zellen u. auf der Suche nach einem Hinweis auf den Mechanismus der Bakteriotropie dieser Substanzen wurde ihre Atmungshemmung vergleichend gemessen:

| Alkaloid | Mol. Gew. | Verhältnis der molaren Wirkungsstärken (Mittelwerte) | | | |
|--|-----------|--|---------------------------|---------------------|---------------------------------------|
| | | gegenüber der Atmung von | | | Fortpflanzung von Bact. staphyl. alb. |
| | | Froschmuskulatur | Meerschweinchenmuskulatur | Bact. staphyl. alb. | |
| Chinin-HCl | 360,7 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Chinidin- H_2SO_4 | 422,7 | 1 | — | 1,65 | — |
| Cinchonin-HCl | 346,7 | 0,5 | — | — | — |
| Methylhydrocuprein-HCl (Hydrochinin) | 362,7 | 1,35 | 1 | 1 | — |
| Athylhydrocuprein-HCl (Optochin) | 376,7 | 2,25 | 1,8 | 1,8 | etwa 2 |
| Propylhydrocuprein-HCl | 390,7 | 3,3 | — | — | — |
| " | 390,7 | 2,6 | — | — | — |
| i-Amylhydrocuprein-2 HCl (Eucupin) | 455,2 | 10 | 6 | 17 | etwa 20 |
| Eucupinotoxin-HCl | 418,7 | 3 | 2 | 21 | — |
| Hexylhydrocuprein-2 HCl | 469,2 | 9 | 5,2 | — | — |
| Heptylhydrocuprein-2 HCl | 483,2 | 5,3 | 3 | — | — |
| i-Octylhydrocuprein-2 HCl (Fuzin) | 497,2 | 5,5 | 3,5 | 34,2 | etwa 20-40 |

Ganz allgemein ergibt sich aus den Unterss., daß die gemessene Abnahme der Bakterienatmung unter der Wrkg. von Desinfizientien mit der Abnahme der Zahl lebender Keime übereinstimmt, während die in ihrer Entw. gehemmten Keime darin nicht zum Ausdruck kommen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 99. 226–49. 1923. Frankfurt a. M., Univ.) WOLFF.

Aleita Hopping, *Jahreszeitliche Schwankungen in Blutgasen und -zucker sowie in der N-Verteilung in Blut und Harn beim Alligator*. Im emm Blut finden sich etwa 850000 Erythrocyten, etwa $14\ \mu$ breit u. $25\ \mu$ lang; ovale, kernhaltige Zellen. Durchschnittliches Körperchenvol. ist 14—15%. Die Sauerstoffkapazität des Blutes schwankt mit den Jahreszeiten zwischen 9,5—13,7 Vol.-%, der O-Gehalt von 1,8 bis 11 Vol.-%. Der O₂-Mangel im venösen Blut ist geringer im Winter (20%) u. sehr groß im Sommer (80%). Der Fe-Gehalt des Blutes beträgt etwa 30 mg in 100 cm. Kapazität u. Gehalt des Blutes an CO₂ ist im Frühling etwa 20 Vol.-% höher als im Sommer u. Winter. Die CO₂-Absorptionskurve ist beim Alligator im wesentlichen die gleiche wie im menschlichen Blut. Der Blutzucker ist hoch im Frühling (rund 24 Vol.-%) u. sehr niedrig im Herbst u. Winter (rund 11 Vol.-%). Harnsäure ist in Blut u. Urin nur wenig vorhanden. Die hauptsächlichste N-Quelle des Harns ist NH₃, dessen Vorläufer im Blut nicht bekannt ist. (Amer. Journ. Physiol. 66. 145—63. 1923. New York, Columbia Univ.) WOLFF.

E. Lesné und M. Vagliano, *Differenzierung des Vitamins A und des anti-rachitischen Faktors*. Während das Vitamin A des Lebertrans das Wachstum junger Ratten ebenso gut bei parenteraler wie bei peroraler Zufuhr fördert (vgl. WOLLMANN u. VAGLIANO, C. r. soc. de biologie 88. 336; C. 1923. III. 572), wirkt der Tran nur auf dem zweiten, nicht auf dem ersten Wege schützend oder heilend gegen Rachitis. (C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 711—12. 1923.) SPIEGEL.

J. Samuel Lattès, *Über die korpuskuläre Natur der Strahlung, die für die Erscheinung der Nekrose verantwortlich ist, und über die optimale Dicke der Filter*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 963; C. 1923. III. 404.) Es wird durch neue vergleichende Messungen mit u. ohne Magnetfeld gezeigt, daß die nekrotisierende Strahlung bis auf etwa 1% stark absorbierbarer weicher γ -Strahlen aus β -Strahlen besteht. Die weiche β -Strahlung nimmt mit der Dicke des eingeschalteten Pt-Filters ab u. wird bei $< 0,5\ \text{mm} = 0$, die harte nimmt anfangs schnell, dann aber sehr langsam ab u. ist von 0,5 mm an fast konstant. Es werden dann zwar die primären β -Strahlen völlig unterdrückt, das Pt erzeugt aber eine sekundäre β -Strahlung von gleichen Eigenschaften im Verhältnis zur Menge der durchgehenden γ -Strahlen. Es bietet daher für Verminderung der nekrotisierenden Strahlung keinen Vorteil, die Dicke der Pt-Filter über 0,5 mm hinaus zu steigern. (C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 798—800. 1923.) SPIEGEL.

Paul Trendelenburg, *Über den Anteil der Adrenalinsekretion an der Zuckerstichwirkung*. Der Glykogenzerfall nach intravenöser Adrenalinzufuhr wird bei Kaninchen durch weit kleinere Adrenalinmengen in Gang gebracht, als aus früheren Verss. geschlossen wurde. Bei gleichmäßiger Dauerinfusion steigerten schon Mengen von 0,06—0,10 Tausendstel mg pro kg u. pro Min. den Blutzucker, lösten aber noch keine Glykosurie aus, die bei 0,1 bis 0,3 Tausendstel mg in manchen Fällen erfolgt (Blutzucker nach 1 Stde. ca. 0,2%) fast ausnahmslos bei $> 0,3$ Tausendstel mg eintritt. Aus dem Verh. des Adrenalinvorrates in den Nebennieren nach dem Zuckerstich läßt sich mit Wahrscheinlichkeit entnehmen, daß die Adrenalinabgabe auf zuckermobilisierende Höhe ansteigt. Bei direkter Messung der Adrenalinsekretion nach dem Stich wurde zweimal über 0,5 Tausendstel mg pro kg u. pro Min. gefunden; die Adrenalinabgabe nach dem Stich ist hoch genug, um innerhalb kurzer Zeit glykosur. zu wirken. Neben der chem. Erregung des Glykogenzerfalls durch das mehr abgegebene Adrenalin haben vermutlich auch die unmittelbar zu den Leberzellen gelangenden nervösen Erregungen an der Zuckerstichwrkg. Anteil. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 201. 39—55. 1923. Rostock, Pharmkol. Inst. WOLFF.

E. J. Lesser und K. Zipf, *Sind pankreasdiabetische Lebern adrenalinempfindlich?* (Vgl. Biochem. Ztschr. 119. 108; C. 1921. III. 893.) Herausgeschnittene pankreasdiabet. Froschlebern bilden bei Durchströmung mit physiol. NaCl-Lsg. 4—6 mal

so viel Zucker als n. *Adrenalin* steigert in Dosen, die die n. Zuckerbildung um das dreifache steigern, die Zuckerbildung von pankreasdiabet. Lebern nicht mehr. Daraus wird geschlossen, daß in der pankreasdiabet. Leber keine adsorbierte Diastase, sondern nur gel. vorhanden ist. Dem Pankreashormon (Insulin) kommt daher die Fähigkeit zu, die Adsorption der Diastase in der Leberzelle zu ermöglichen. Die Menge der adsorbierten Diastase ist abhängig von der Insulinmenge in der Leber. Daher ist es möglich, durch Insulin die Verdrängung von Diastase aus der Adsorption durch oberflächenakt. Körper, z. B. durch Ä., zu verhindern. (Biochem. Ztschr. 140. 435—38. 1923. Mannheim, Städt. Krankenanst.) WOLFF.

E. J. Lesser und K. Zipf, *Die Beeinflussung der Zuckerbildung der Froschleber durch homologe Alkohole.* (Vgl. vorst. Ref.) An der durchströmten Froschleber verursachen isocapillare Lsgg. von *Äthyl-, Propyl-, Butyl- u. Amylalkohol* eine starke Beschleunigung der Zuckerbildung. Sie sind untereinander von ähnlicher Größenordnung wie auch bei Beeinflussung der Leberzelle durch Adrenalin oder hypertone NaCl-Lsg. Die Wirkungsweise der Alkohole besteht darin, daß sie in der Leberzelle adsorbierte Diastase von Oberflächen der Zellstruktur verdrängen, so daß diese Diastase nunmehr mit dem Glykogen reagieren kann. Diastase (Froschblutserum) wird in Ggw. der Alkohole erheblich weniger an Tierkohle adsorbiert als ohne die Alkohole, statt n. 59% in Ggw. von Butyl- u. Propylalkohol nur 42%. Die Zuckerbildung wird durch den Alkoholzusatz im Verhältnis 1:1,4 vermehrt (im obigen Organvers. sogar 1:3). Somit ist auch der Mechanismus der Ätherhyperglykämie aufgeklärt. (Biochem. Ztschr. 140. 439—46. 1923. Mannheim.) WOLFF.

Alfred Fröhlich und Franz Singer, *Zur Frage der Speicherung von Salicylsäure in erkrankten Gelenken.* Entgegen den Befunden von BONDY u. JACOBY (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 7. 514; C. 1906. I. 578) konnte an künstlich entzündeten Gelenken von Kaninchen nach Gaben von *Na-Salicylat* oder *Salicyl-Mirion* eine erhöhte elektive Anreicherung von Salicylsäure nicht festgestellt werden. Auch n. Gelenke haben anscheinend keine besondere Anziehungskraft für Salicylsäure im Vergleiche mit anderen Geweben. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 99. 185—99. 1923. Wien, Univ.) WOLFF.

Henri Fredericq und Lucien Brouha, *Vasodilatation durch Aminosäuren an der isolierten Hundeniere.* (Vgl. FREDERICQ, C. r. soc. de biologie 87. 373; C. 1923. I. 1196.) *Glykokoll, l-Leucin, d-Alanin, d,l-Valin* rufen eine starke Erweiterung der Nierengefäße u. Capillaren an der isolierten Hundeniere hervor, die sich durch eine Vermehrung der aus Nierenvene u. Harnleiter fließenden Fl.-Menge kundgibt. Die Wrkg. von *d,l-Phenylalanin* dagegen ist zweifelhaft, zumindest an der Nierenvene gemessen. (C. r. soc. de biologie 89. 665—67. 1923. Lüttich, Inst. FREDERICQ.) WOLFF.

Henry Fredericq und Louis Mélon, *Wirkung der Aminosäuren auf den Stoffwechsel isolierter Organe (künstlich ernährte Hundeniere).* (Vgl. vorst. Ref.) Bei Durchströmung mit Locke-Lsg. unter Zusatz von 0,5% der eben genannten Substanzen zeigte sich auch hier das Auftreten einer sauren Rk., die zwischen 0,5 u. 0,15 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH schwankt. Reine Lockelsg. ändert die ursprüngliche Rk. nicht. Bei Zusatz von *d-Alanin* u. *l-Leucin* ist nach der Durchströmung auch der Gehalt der Fl. an formoltitrierbarem N höher, bei den anderen Verbb. unverändert oder niedriger. Reine Locke-Lsg. belädt sich bei der Durchströmung nie mit beachtenswerten Mengen von formoltitrierbarem N. (C. r. soc. de biologie 89. 668—69. 1923. Lüttich.) WOLFF.

M. Iwai und K. Sassa, *Über die Beeinflussung des Coronarkreislaufs durch Purinderivate.* (Vgl. GUGGENHEIMER u. SASSA, Klin. Wchschr. 2. 1451; C. 1923. III. 958.) Untersucht wurden *Coffein, Theophyllin, Euphyllin, Äthylendiamin* am durchströmten Katzenherzen. Alle steigern durch Gefäßerweiterung die Durch-

blutungsgröße. Der dilatator. Effekt des Euphyllins ist größer als der von Coffein u. Theophyllin; zu der Wrkg. des Theophyllins addiert sich hier die ebenfalls erweiternde des Äthylendiamins. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 99. 215—25. 1923. Berlin, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Arbeitsphysiol.; III. med. Klin.) WOLFF.

Fritz Eichholtz, *Über den Einfluß von Nicotin und nicotinartig wirkenden Substanzen auf die Adrenalinsekretion*. Die schon früher festgestellte Ausschüttung von Adrenalin nach Gaben von Nicotin u. nicotinartig wirkenden Stoffen tritt auch nach Durchschneidung des Nervus splanchnicus ein. Ebenso wirken *Hordeninbrommethylat*, *Tetramethylammoniumchlorid* u. *Neurin*, dagegen nicht *Acetylcholin*. Die auf *Tetrahydro-β-naphthylamin* eintretende Blutdrucksteigerung ist nicht nicotinartiger Natur, da diese Substanz bei Durchschneidung des Splanchnicus nicht zu einer Ausschüttung von Adrenalin führt. Die chromaffinen Zellen der Nebennieren u. die sympath. Nervenzellen sind genet. u. morpholog. nahe verwandt, stehen sich aber auch pharmakolog. nahe. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 99. 172—84. 1923. Rostock, Univ.) WOLFF.

Eduard Boecker, *Über die Verteilung des Chinins nach Verabfolgung per os*, (Vgl. Biochem. Ztschr. 130. 312; Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 100. 102. C. 1922. III. 1384. 1923. III. 693.) Nach oraler Verabreichung von Chininchlorhydrat übertrifft in den ersten 2 Stdn. die Chininkonz. der Lunge die der Leber nur um ein Geringes, in der 4.—24. Stde. aber um etwa das 4,35fache. Dieses Ergebnis steht in bemerkenswertem Gegensatz zu den früher (l. c.) an subcutan vorbehandelten Meerschweinchen erhobenen Befunden. In beiden Untersuchungsgruppen läßt sich keinerlei funktionelle Beziehung zwischen der Größe der verabfolgten Dosis u. dem Tiergewicht einerseits, der Größe der Verhältniszahl andererseits erkennen. Bei der oralen Vorbehandlung besteht aber auch eine deutliche zeitliche Abhängigkeit, die bei subcutanen Gaben keinen erkennbaren Einfluß ausübt. *Optochin* verhält sich ebenso. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 99. 200—5. 1923. Berlin, Inst. f. Inf. Krkhten. „Robert Koch“.) WOLFF.

Henri Leclerc, *Anwendung von Diplotaxis tenuifolia zur Behandlung von Krankheiten der Atmungsorgane*. Diese verbreitete Crucifere enthält, nach POTTEZ, Allylsulfid, Butylensulfid u. ein KW-stoffsulfid, Diplotaxylen, C₁₁H₂₂S₂. Die Pflanze ähnelt *Erysimum*, hat einen schärferen „Senfgeschmack“ u. kann zur Behandlung verschiedener Krankheiten der Atmungsorgane verwendet werden. (Bull. Sciences Pharmacol. 30. 464—68. 1923.) DIETZE.

Ch. Vischniac und H. Busquet, *Beitrag zum Studium der wirksamen Stoffe des Besenginsters (Spartium scoparium L.)* (Vgl. C. r. soc. de biologie 87. 1116; C. 1923. I. 788.) Das von den Vff. eingeschlagene Verf. zur Ermittlung, ob alle wirksamen Bestandteile einer Droge ausgeschieden worden sind, besteht darin, die physiol. Wkg. der akt. Stoffe einer Droge mit der Wrkg. der Droge selbst zu vergleichen. Wenn beide Wrkgg. nicht ident. sind, kann man annehmen, daß in der Droge noch 1 oder mehrere Stoffe mit besonderen Wrkg. vorhanden sind, welche die Richtung oder Art der Wrkg. der bekannten Inhaltsstoffe verändern. Nach diesem Verf. wurde gefunden, daß die Pflanze außer Spartein, Sarothamin u. Genistein noch einen vasokonstriktor. Bestandteil enthält, der weder ein Alkaloid, noch ein Glucosid, noch ein Prod. der Verdopplung eines Glucosides darstellt. (Bull. Sciences Pharmacol. 30. 461—64. 1923.) DIETZE.

J. Chevalier und Fernand Mercier, *Pharmakodynamische Wirkung des Insekten tötenden Prinzips der Flores Pyrethri*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1847; C. 1923. III. 637.) Der aus den Blüten u. der ganzen Pflanze gewonnene nicht krystallisierbare Ester kann mit k. A. extrahiert u. von anhängenden Wachs- u. Harzarten, sowie anderen Verunreinigungen durch Aufnahme in Ä. u.

PAe. getrennt werden; er ist in W. unl. u. wurde in gummösen Emulsionen angewendet. (Bull. Sciences Pharmacol. 30. 459—61. 1923.) DIETZE.

J. R. Rijtma, *Cave Insulinum*. In einem schweren Fall von Diabetes kamen zunächst 15 Einheiten pro die eines aus London bezogenen Insulins ohne Erfolg zur Anwendung. Danach wurden Dosen von 30 Einheiten eines Amsterdamer Insulins injiziert. Der Patient hatte bald einen annähernd n. Blutzuckerspiegel. Der Patient verfiel jedoch bald in einen bedrohlichen Zustand, so daß man ihm Zuckerslg. verabfolgen mußte. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 67. II. 1334—35. 1923. Rotterdam.) LEWIN.

S. van Creveld und E. van Dam, *Über den Einfluß von alkoholischen Pankreas-extrakten (Insulin) auf das Verhalten der Nieren gegenüber Glucose*. Vff. untersuchten an Fröschen, ob die Glucosetoleranz der Nieren durch Hinzufügen von Pankreasextrakt zur Durchströmungsf. beeinflußt werden kann. Der Zuckergehalt in der Durchströmungsf. konnte in der Tat erhöht werden, wenn Pankreasextrakt oder Insulin hinzugefügt wurden, woraus Vff. schließen, daß die spezif. Substanz des Pankreasextrakts einen renalen Angriffspunkt hat. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 67. II. 1498—1510. 1923. Groningen.) LEWIN.

A. Desgrez, H. Bierry und F. Rathery, *Nützlichkeit des Vitamin B und der Lävulose bei der Insulinkur*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 89. 473; C. 1923, III. 1189.) Der Einfluß des Insulins, wie er sich in der Herabsetzung der Ausscheidung von Ketonkörpern u. β -Oxybuttersäure äußert, ist vorübergehend. Er kann durch eine ausgeglichene Ernährung verschärft u. verlängert werden, besonders aber durch Zugabe von Vitamin B oder Lävulose. (C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 795—97. 1923.) SPIEGEL.

Paul Schenk, *Die Wirkung der Chloroformnarkose auf den Körperhaushalt*. Während u. einige Tage nach der Chlf.-Narkose findet man im Skelettmuskel von Hunden — in geringerem Grade auch im Herzen — eine sehr beträchtliche Anhäufung von Zwischenprod. des Kohlenhydrat- u. des Phosphorsäurestoffwechsels, insbesondere von *Lactacidogen* u. von *Milchsäure*. Diese Anhäufung dürfte die Folge einer durch die Schädigung zahlreicher Zellen hervorgerufenen mangelhaften Oxydation bzw. Rückoxydation der durch den Zellreiz im Beginn der Narkose vermehrt abgebauten Stoffe sein. Zur Abschwächung der Chlf.-Schädigung des Organismus dürfte neben reichlicher Kohlenhydratdarreichung vor u. nach der Narkose eine Bekämpfung der Acidose u. des Phosphorsäureverlustes durch Verabfolgung von Alkaliphosphat empfehlenswert sein. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 99. 206—14. 1923. Marburg, Univ.) WOLFF.

W. Posthumus Meyjes, *Über eine neue Behandlungsart von Schwerhörigkeit, Schwindel, Ohrensausen und Kopfschmerz durch Einspritzungen von Panitrin*. Vff. beobachtete in vielen Fällen eine günstige Wrkg. des Mittels u. keine schädlichen Nebenwrkkg. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 67. II. 1320—28. 1923. Amsterdam.) LEWIN.

Dora Boerner-Patzelt, *Zur Kenntnis der histologischen Veränderungen bei Trypsinvergiftung*. Aus Bauchspeicheldrüsen vom Rind gewonnenes Trypsin wird weißen Mäusen subcutan oder intraperitoneal injiziert. Es zeigen sich ähnliche Veränderungen, wie sie ganz allgemein bei Schädigung lebender Substanz (Verbrühung, Lichtbestrahlung, Urämie) beobachtet werden, also bei Schädigungen, durch welche lebendes Eiweiß zerstört wird. Am Orte der ersten Einw. findet sich Vasodilatation, dann Nekrose u. Verdauung, in der Umgebung Eosinophilie. Außerdem kommt es zu einer durch maximale Gefäßerschließung bedingten Hyperämie im Gebiete des Splanchnicus u. zu Veränderungen der Nebenniere wie bei Eiweißzerfallvergiftungen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 99. 253—60. 1923. Graz. Inst. f. Histol.) WOLFF.

F. Pharmazie. Desinfektion.

William Kirkby, Bezoar. Bezoarsteine sind jetzt nur noch medicin. Kuriositäten, aber im 17. u. zu Anfang des 18. Jahrhunderts wurden sie als hochwirksame Arzneimittel angesehen. Abstammung, Geschichte u. Anwendung werden beschrieben. (Journ. Amer. Pharm. Assoc 12. 798—805. 1923.) DIETZE.

T. C. N. Broeksmid, Flecken auf der Haut. Frische Flecke werden durch Reiben mit einem angefeuchteten Wattebausch u. Nachspülen mit W. beseitigt. Zur Anfeuchtung dienen je nach Art des Fleckens folgende Fl. für *Pikrinsäure*, *Ehrlichs Triacidlg.*, *Esbachs Reagens*, *Giemsas Lsg.*, *Hämotoxylin-Delafield*, *Carbol-fuchsin*, *Carbolgentianviolett*: Seifenspirituss oder $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$, teilweise auch verd. $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$. *Chrysarobin*: Bzn., Bzl., Chlt. u. A. *Jod*: NH_3 oder $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$, oder $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. *KMnO₄*, *Resorcin*: verd. HCl , konz Lsg. von Citronensäure, Weinsäure, Oxalsäure oder Kleesalz. *Protargol*: NH_3 , H_2O_2 oder KJ . *Pyrogallol*: Zunächst mit gesätt. FeSO_4 -Lsg., dann mit W., dann mit Oxalsäure oder Kleesalz nötigenfalls unter Wiederholung des Verf., dann mit KMnO_4 -Lsg., darauf mit $\text{H}_2\text{O}_2 +$ verd. HCl , darauf mit Oxalsäure. *Leer*: Seifenspirituss. *Fe*: pyrophosphor-aures Na, Weinsäure, Citronensäure oder Lsg. von Oxalsäure oder Kleesalz. *AgNO₃*: KCN, dadurch aber leicht B. schmerzhafter Blasen, oder Lsg. von 5 Tln. $\text{HgCl}_2 + 5$ Tln. $\text{NH}_4\text{Cl} + 40$ Tln. W., dann Waschen mit W. u. Reiben mit KJ -Lsg. oder Jodtinktur, dann NH_3 u. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ oder KJ -Lsg., darauf Abwaschen, dann $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. (Pharm. Weekblad 60. 1145—47. 1923. Amsterdam.) GROSZFELD.

A. Herrmann, Über Santoperonin. Vf. hat auf den hohen Cu Gehalt des *Santoperonins* hinweisen wollen (vgl. Chem.-Ztg. 46. 1081; C. 1923. II 701). CuO ist ein beständiger Bestandteil dieser Zubereitung. (Chem.-Ztg. 47. 317. 1923.) RÜHLE.

A. Verda, Die narkotischen Präparate in der Ph. H. V. Vf. bespricht die Behandlung u. Einteilung der narkot. Präparate, besonders Morphin, Cocain usw., in der jetzt gültigen Ph. H. IV. im Vergleich mit anderen Pharmakopöen u. spricht seine Wünsche für etwaige Änderungen in der Ph. H. V. aus. (Schweiz Apoth.-Ztg. 61. 526—29. 543—46. 1923.) DIETZE.

Wilhelm Wirth, Zur Farblosmachung von Novocain-Adrenalin-Ampullen. Vgl. Journ. Pharm. et Chim. [7] 27. 166; C. 1923. II. 979.) Vor der von BEIDEL empfohlenen Anwendung von NaHSO_3 wird gewarnt, weil sich bei der Oxydation durch Luft freie H_2SO_4 bildet, die bei Injektionen vermieden werden muß. (Pharm.-Ztg. 68. 782. 1923.) DIETZE.

H. Mentzel, Neue Arzneimittel, Spezialitäten und Vorschriften. *Anaesthalgin*, p-Aminobenzoesäureäthylester. — *Bilitropin* (KATHE), Hexamethylentetramin „mit wirksamen Gruppen aus Kümmel- u. Pfefferminzöl“, gegen Gallenleiden. — *Comprettae Acidum arsenicosum*, 0,001 g As, bezw. 3 Tropfen Ligu. Kal. arsenicos. — *Comprettae Ferrum cum Acido arsenoso comp.*, 0,001 g As_2O_3 , 0,03 g Chininhydrochlor., 0,001 g Strychnin. nitr. (Fe? Ref.). — *Comprettae Glycerinophosphata comp.*, Glycerophosphate des Ca 0,1, Fe 0,05, Na 0,05, Strychnins 0,001, Chinins 0,005 g. — *Comprettae Hypophosphata comp.*, Hypophosphite des Fe 0,0028, Ca 0,024, K 0,024, Mn 0,024, Chinins 0,02, Strychnins 0,0024 g. — *Comprettae Kola cum Lecithino*, 0,15 g Extr. Kolae spiss., 0,05 g Lecithin, mit Zucker überzogen. — *Comprettae Pilulae Blaudii cum Acido arsenicoso*, je 0,01 g As_2O_3 , sonst nach D. A. B. — *Feroxal*, Pillen mit Fe. — *Ferrococcol*, arom. Kola-Fe-Elixier aus Malagawein. — *Fleckfieberimpfstoff* u. -serum *Kuczynskis* (MERCK) zur Schutzimpfung u. Behandlung von Fleckfieber. — *Gastralgin-Cholsanin B* gegen nervöse Gastralgie. — *Hämonovan*, Kräftigungsmittel. — *Heparin*, gegen chron. interstitielle Leber-

hypertropbie. — *Isotin Bayer*, ein aromat. Phenol, bei Anchylostomiasis. — *Mon-tonsonfichtentabletten*, Badeszusatz, 77,8% NaCl, 15,2% Fichtennadelextrakt u. etwas Fluorescein. — *Paracain*, p-Aminobenzoäthylaminohydrochlorid. — *Pertu-col*, Extract. Malti thymiatum cum Balsam. Tolu. — *Sulfofix*, Streupulver, das in Berührung mit Wundsekret SO₂ abscheidet. — *Ulcin*, gegen Ulcus simplex ventriculi et duodeni. — *Urtinatrin I u. II*, gegen Muskelrheumatismus, Ischias u. chron. Arthritiden. — *Urtiphan*, gegen Gicht u. rheumat. Leiden.

Almasan, Sirupus Avellanae guajacolo-calciaus. — *Arheumin*, Unguentum Niobe Siliquaastro spiricum. — *Aurocollargol* (HEYDEN), kolloide Au-Lsg. u. elektro-kolloide Ag-Lsg. mit 0,006% Au u. 0,06% Ag, intravenös gegen Infektionskrankheiten. — *Compal*, Aloeextraktpillen. — *Cystan*, Species Buccae comp. — *Erucaadin*, Sapolimentum Erucae spir. — *Expectorans Remedia*, Species Primulae comp. — *Galenus Rheumacreme*, ein Salicylpräparat. — *Hämosistan*, Äthylendiaminacetatcalcium, intravenös in 2%ig. Lsg. zur Steigerung der Blutgerinnbarkeit. — *Pallo-zahnpflege*, Sauerstoff abspaltendes Zahnpulver. — *Palpebral* (GALENUS-GRAZ), Augensalben, wie Ungt. praec. alb. u. flav. pultiforme, sowie mit kolloidem Ag. — *Peo-casen*, Hustenpastillen mit Kodein, Senegaextrakt u. Guajacolcarbonat. — *Phospho-ladetabletten*, P-Schokoladetabletten. — *Polyneurin*, Unguent. Siliquastris Eucalyptospir. — *Rektionervan*, Zäpfchen. — *Sanasorben*, Medizinalkohle. — *Silberkohle* (HEYDEN), vegetabil. Kohle mit 0,5% Ag. Innerlich bei Entzündungen des Magen-darmkanals, äußerlich als Wundstreupulver. — *Vitruillae*, keimfreie Injektionen. — *Feichtingers Grippeheil*, bisher Agrippin, Paraacetphenetidin, Coffein, Aspirin u. KJ. (Pharm. Zentralhalle 64. 430. 440—41. 1923.) DIETZE.

Weickert, *Ein neues Heilmittel gegen Tuberkulose: „Tersul-Hiller“*. Die chem. Fabrik WILHELM HILLER, Hannover, Hinüberstr. 6, stellt ein neues Prod. Tersul her, das sowohl „in W. l. SiO₂, an HCl gebunden, wie in W. l. Ca-Salze, an Eiweiß gebunden“, enthalten soll. Durch die Bindung des Ca an Eiweiß, nach einem von GEWECKE, Bonn, angegebenen Verf. wird die Assimilierbarkeit von Ca u. SiO₂ gehoben. Die Wrkg. bei Tuberkulose wird besprochen. (Pharm. Zentral-halle 64. 437—39. 1923. Dresden.) DIETZE.

K. Laubenheimer, *Zur chemischen Desinfektion tuberkulösen Auswurfs*. Ein kurzer Überblick über die wichtigsten zur Sputumdesinfektion verwendeten Mittel. Im einzelnen wird über Erfahrungen mit *Chlor-m-cresol*, *Xylenol*, *Alkalisyol*, *Chloramin*, *Chloraminsoda*, das *Ätzkalkverf.* (SCHUSTER) u. das *Chlorkalkverf.* (SIMON-WOLFF) berichtet. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 100. 425—38. 1923. Heidelberg.) BORINSKI.

Walther Liese und Bruno Mendel, *Die Bedeutung der Bakterienoberfläche im chemischen Desinfektionsversuch; zugleich ein Vorschlag zur Prüfung chemischer Desinfektionsmittel*. AgNO₃ wird wenigstens bis zu 0,64% unbedingt adsorptiv durch die Zellen aufgenommen. Weitere Verss. zeigten, daß bei diesem erst irreversible Veränderungen der molekularen Zellstruktur den Zelltod bedeuten, daß hingegen die Adsorption, sofern sie das molekulare Gefüge der Zellsubstanz intakt läßt, zu einer Abtötung der Zelle nicht ausreicht u. nur zur Entwicklungshemmung führt. Wird die Umklammerung durch das Desinfektionsmittel gel., so gewinnt die Zelle ihre Lebensfähigkeit wieder. Leben oder Tod der Zelle ist abhängig von der Einwirkungs-dauer des Desinfiziers. Die Größe der Oberfläche ist von wesentlichem Einfluß beim Desinfektionsvers. Zur Prüfung für Desinfektionsmittel wird folgendes Verf. vorgeschlagen: Herst. einer Bakteriensuspension im dest. W. Auszählung mit der Zählkammer nach BÜRCKER u. Feststellung des durchschnittlichen Durchmessers der Keime. Berechnung der Oberfläche u. Verdünnung der Suspension derart, daß die im ccm vorhandenen Keime eine Oberfläche von 200 qcm repräsentieren. Herst. des Desinfektionsgemisches: 8 ccm Desinfektionsmittel + 2 ccm der

Bakteriensuspension (= 400 qcm Oberfläche) unter stetigem Durchmischen 10 Minuten stehen lassen. Dann 1-std. Abzentrifugieren. Abgießen der Fl. u. Abtupfen des Zentrifugats sowie der Innenseite des Zentrifugenröhrchens mit sterilem Fließpapier. Aus dem Zentrifugat eine möglichst gleiche Menge auf den entsprechenden fl. optimalen Nährboden überimpfen. Ansetzen einer Pasteurschen Verdünnungsreihe, bei der je 1 ccm in das nächstfolgende Röhrchen übergegeben wird. Tiervers.: ausgehend von dem Zentrifugat, das mit 10 ccm sterilen W. oder physiolog. NaCl-Lsg. aufgenommen worden ist. (*Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh.* 100. 454—71. 1923. Berlin.)

BOJINSKI.

Aufrecht, Untersuchungen neuerer Arzneimittel. Desinfektionsmittel und Mittel zur Krankenpflege. Chloramin-Heyden. Die Lsgg. sind, entgegen den Angaben von DOBBERTIN (Münch. med. Wchschr. 68. 428; C. 1921. III. 129) nicht lange haltbar; schon nach 6tägigem Stehen einer 2%ig., in verkorkter Flasche bei Zimmertemp. aufbewahrten Lsg. war der Gehalt an akt. Cl₂ unter Abspaltung von NH₃ um 27,4% zurückgegangen. Auch reagieren die Lsgg. nicht „annähernd neutral“, sondern deutlich alkal. Die keimtötende Wrkg. einer 1,5%ig. Lsg. entspricht der einer 2,5%ig. Lsg. von Kresolseife. Von Chloraminzubereitungen enthält *Chloramint-Mundwasser* 0,54 %, *Chloramint-Zahnpaste* 0,62 %, *Chloramint-Creme „Bedo“* 0,47 % akt. Cl₂, *Chloramint-Rasierseife* keines; in letzterem Falle haben die Fettsäuren das Chloramin vermutlich absorbiert. (Pharm. Ztg. 68. 765. Berlin. 1923.)

DIETZE.

Elektro-Osmose Akt.-Ges. (Graf Schwerin Ges.), Berlin, Sterilisation, insbesondere von Stoffen, welche durch höhere Temperatur oder chemische Einflüsse leiden. (D. R. P. 383481 Kl. 30i vom 20/8. 1919, ausg. 13/10. 1923. — C. 1923. II. 1267.)

KÜHLING.

G. Analyse. Laboratorium.

David Brownlie, Neuzeitliche elektrische Pyrometrie. Zusammenfassende Erörterung an Hand von Abbildungen des gegenwärtigen Standes der *Pyrometrie* auf elektr. Wege. (Chem. Trade Journ. 73. 213—16. 1923.)

RÜHLE.

Hartmann & Braun A.-G., Federdrehwage (Torsionswaage) zum Schnellwiegen leichter Körper. Beschreibung der Waage. (Pharm. Ztg. 68. 756. 1923. Frankfurt a. M.)

DIETZE.

B. Fricke und P. Klempt, Über Acetylcellulose als Material zur Herstellung von Ultrafiltern. Acetylcellulose wird gel. in einem Gemisch von 1 Vol. 96%ig. A. u. 9 Vol. Chlf. Die Lsg. wird auf einer Glasplatte ausgebreitet, erst in Chlf.-Atmosphäre, dann an der Luft getrocknet, in 96%ig. A. gebadet, welcher Acetylcellulose nicht löst, aber die Chlf.-Reste entfernt. Darauf wird die Schicht vom Glase abgezogen u. in W. aufbewahrt. Die Porosität vermindert sich mit der Konz. der Lsg. u. der Dauer des Trocknens an der Luft. Mit Papiereinlage war die Porosität zu groß. (*Kolloid-Ztschr.* 33. 164—68. 1923. Münster i. W.)

LIES.

Carl Barus, Die Verschiebungen des Capillarelektrometers für fortschreitende Verdünnung des Elektrolyten. Der Elektrolyt war dest. W. mit einem Tropfen H₂SO₄. Beim Ersatz der verd. H₂SO₄ durch dest. W. tritt eine Verschiebung der Menisken ein, wobei diejenige des negativen wesentlich schneller erfolgt als die des positiven. Die Verschiebung des Meniskus bei abermaligem Ersatz durch die verd. H₂SO₄ ergibt insgesamt das Bild einer Hysteresisschleife. Im Sinne der Theorie des Capillarelektrometers von HELMHOLTZ u. LIPPMANN sind die Ergebnisse so aufzufassen, daß der kinetische Druck der negativen Ionen im Metall stärker als der Druck der positiven Ionen ist. Infolgedessen entweichen aus der

Doppelschicht die ersteren schneller. (Proc. National Acad. Sc. Washington 9. 156 bis 158. 1923. BROWN Univ.) BYK.

Ansel St. John, X-Strahlenuntersuchung an Metallen. Um an einem Metallgegenstände mit verschiedener Dicke alle schadhafte Stellen sichtbar machen zu können, wird derselbe in Methylenjodid, CH_2J_2 , D. 3,34, eingebettet. Der Hauptbestandteil J hat eine hohe X-Strahlenadsorption, so daß Legierungen mit 25% W. noch gute Resultate geben, CH_2J_2 ist in allen Verhältnissen mit Bzn. mischbar u. dann daher verdünnt werden, es ist weniger flüchtig als W. u. reagiert mit Metallen (mit Ausnahme von Al) wenig. Höhlen u. Einschlüsse (s. auch LESTER, Chem. Metallurg. Engineering 28. 261; C. 1923. II. 1074) können leicht u. billig u. ohne Zerstörung des Materials festgestellt werden. (Iron Age 112. 467-69; Chem. Metallurg. Engineering 29. 280-83. 1923. Long Island City [N. Y.] WI.

Elektrischer Kohlensäureindicator. Die Bacharach Industrial Instrument Co., Pittsburgh, bringt einen Indicator auf den Markt, der sich auf die verschiedene Wärmeleitfähigkeit der Gase gründet. Da N_2 , O_2 , CO u. Luft prakt. dieselbe Leitfähigkeit, aber Co_2 eine 40% geringere u. Wasserdampf rund eine 30% größere als Luft hat, so muß das W. vorher entfernt werden. Das Gas streicht durch einen Raum, in dem Pt-Drähte sich befinden, durch die elektr. Strom fließt. Die Wärme der Drähte wird durch die Gase fortgeleitet, nur wenn der CO_2 -Gehalt ansteigt, findet eine geringe Erwärmung u. damit eine Widerstandserhöhung statt, die einen Ausschlag der Galvanometernadel bewirkt. Bei bestimmter Geschwindigkeit der Gase kann der Gehalt an Co_2 gleich abgelesen werden. (Foundry 51. 641-42; 1923.) WILKE.

Elemente und anorganische Verbindungen.

B. S. Evans, Eine Untersuchung über den Chemismus der Probe von Reinsch auf Arsen und Antimon und deren Ausdehnung auf Wismut. Nach Besprechung des einschlägigen Schrifttums erörtert Vf. zunächst seine qualitativen Vers. zur Feststellung der Bedingungen, unter denen As u. Sb auf Cu niedergeschlagen werden; es hat sich dabei ergeben, daß die wesentlichen Vorbedingungen für das Eintreten der REINSCH'schen Probe Ggw. von Haloiden u. ein gewisser Betrag von H-Ionen sind. Weiterhin werden die Einw. verschiedener Mengen von Haloiden, von As, Sb u. Bi sowie von Säure, u. ferner die Erzeugnisse der Rk. besprochen. Diese, auf dem Cu befindlichen Ndd. bestehen bei As anscheinend aus einem Gemische elektrol. niedergeschlagenen As mit der Verb. Cu_3As_2 , u. bei Bi anscheinend aus reinem Bi mit nur einer Spur Cu. Beim Sb liegen die Verhältnisse viel komplizierter. Die beim ersten Auftreten der Rk. sich bildende Verb. scheint Cu_2Sb zu sein, dessen purpurne Farbe sich aber allmählich ändert u. in weiß übergeht. Es ist aber nicht gelungen, Proben dieser roten u. weißen Verbb. zu erhalten; der Sb-Nd. ist an Sb beträchtlich reicher, als den Formeln Cu_2Sb u. Cu_3Sb entspricht, so daß die B. des purpurnen Nd. vielleicht von einer B. reinen Sb gefolgt wird. Weiterhin erörtert Vf. eingehend den Mechanismus, die Ausführung der Rk. unter verschiedenen Bedingungen u. die Empfindlichkeit der Rk. Wegen der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. Im allgemeinen ergibt sich, daß die Rk. wahrscheinlich als Grundlage für verschiedene analyt. Verf. dienen kann, die sich mit der Best. oder der Ausfällung von As, Sb u. Bi befassen. Die Hauptschwierigkeit des Verf. besteht in der Ablösung des Nd. von Cu, ohne dabei größere Mengen Cu mit zu lösen u. in dem unvermeidlichen Übergange beträchtlicher Mengen Cu in die Lsg. Haupterfordernis ist die Fernhaltung jedes Stoffes, der irgend oxydierend wirken kann. (Analyst 48. 357-67. 417-29. 1923. Woolwich.) RÜHLE.

Edelmetallscheidung. Die Scheideverff. werden eingehend besprochen, u.

zwar die nassen: 1. HNO_3 -Scheidung (Quartation), 2. H_2SO_4 -Scheidung (Affination) 3. Königswasserscheidung, der trockene: 4. Chlorationsverf. von MILLER u. die elektrolyt.: 5. Möbiusprozeß u. seine Abarten, 6. Dietzel- u. 7. Wohlwillprozeß (Metallbörse 13. 1217—18. 1265—66. 1313—14. 1361—62. 1409—10. 1457—58. 1505 bis 1506. 1923.)

WILKE.

St. Gadiant, *Über Mikrobestimmungen des Magnesiums*. Einleitend werden die verschiedenen titrimetr., colorimetr. u. nephelometr. Methoden zur Best. des Mg sowie die gravimetr. Mikroanalyse nach A. HIETH (C. r. soc. de biologie 88 460; C. 1923. IV. 1099) krit. betrachtet u. dann eine Mikrobest. für Mg angegeben, die sich auf die colorimetr. Best. von Phosphaten nach BELL u. DOISY (Journ. Biol. Chem. 44. 55; C. 1921. II. 60) gründet, u. deren Prinzip folgendes ist: H_2PO_4 gibt mit einem entsprechenden Gemisch von Molybdänsäure, Hydrochinon u. Carbonat-Sulfitslg. eine schöne Blaufärbung, die man im Colorimeter mit der einer Lsg. von bekanntem Gehalt vergleicht. Nach dem gleichen Prinzip arbeiten die Methoden von HAMMETT u. ADAMS (Journ. Biol. Chem. 52. 211. 54. 565; C. 1922. IV. 1194. 1923. IV. 1054), BRIGGS (Journ. Biol. Chem. 52. 349; C. 1922. IV. 529) u. DENIS (Journ. Biol. Chem. 52. 411; C. 1922. IV. 530), sind aber umständlicher als die vom Vf. angegebene, die folgendermaßen ausgeführt wird; 1 ccm der Mg-Lsg. wird nach B. SCHMITZ oder W. GIBBS, weniger gut nach H. NEUBAUER (vgl. TREADWELL, Analyt. Chemie, II. Aufl. IX. S. 57—59) als MgNH_4PO_4 gefällt, nach dem Stehen 5 Min. zentrifugiert, die überstehende Lsg. abgehobert, dreimal mit je 5 ccm 20%ig. NH_3 versetzt, je 5 Min. zentrifugiert u. jedesmal wieder abgehobert. Der Nd. wird mit wenigen Tropfen 2-n. H_2SO_4 gel. u. mit höchstens 10 ccm W. in einen 25 ccm Meßzylinder gespült. Dazu gibt man 1 ccm Molybdänsäure (50 g Ammonmolybdat in 1000 ccm n. H_2SO_4), 2 ccm Hydrochinon (20 g in 1000 ccm W. u. 1 ccm konz. H_2SO_4) u. nach 5 Min. 10 ccm Carbonat-Sulfitslg. (2000 ccm 10%ig. Na_2CO_3 u. 500 ccm 15%ig. Na_2SO_3), füllt auf 25 ccm auf u. vergleicht im Colorimeter mit einer KH_2PO_4 -Lsg., von der 1 ccm = 0,1 mg Mg. Zur Best. des Mg in Serum versetzt man 2 ccm Serum mit 2 ccm W. u. zur Fällung des Ca mit 1 ccm Ammonoxalatslg., füllt nach $\frac{1}{2}$ Stde. auf 6 ccm auf u. zentrifugiert. 5 ccm der überstehenden Fl. werden abgehobert, mit 1 ccm $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ u. 2 ccm 20%ig. NH_3 versetzt u. auf 80° erhitzt. Nach den Beleganalysen ist die Methode bei ca. 0,06 mg Mg pro cm auf ca. 1% genau. (Helv. chim. Acta 6. 729—33. 1923. Basel, Univ.)

HERTER.

Ernst Murmann, *Eine neue Reaktion des Magnesiums und Calciums einerseits, des Rubidium und Caesiums andererseits*. Mg, Ca u. Rb, Cs geben mit Ferro- oder Ferricyankalium Ndd., die nach der Analyse nicht ganz einheitlich sind. Cs wurde als Perchlorat gefällt. (Österr. Chem.-Ztg. 26. 140—41. 1923. Freudenthal.)

JUNG.

A. Meyer, *Atzmittel zur Unterscheidung von Sonderbestandteilen in Aluminiumlegierungen*. Der Nachweis von FeAl_3 gelingt gut durch eine Lsg. von 10%ig. H_2SO_4 in W. u. der von CuAl_2 durch eine alkohol. mit 4%ig. Pikrinsäure. (Ztschr. f. Metallkunde 13. 257—58. 1923.)

WILKE.

Ernst Diepschlag, *Die analytische Bestimmung des Eisens neben seinen Oxyden*. Vergleichende analyt. Best. der Schlackeneinschlüsse in verschiedenen Fe-Sorten wurden nach den Verf. von L. SCHNEIDER, L. MATHESIUS u. von WÜST-KIRPACH durchgeführt, wobei sich das Verf. von WÜST-KIRPACH als das verhältnismäßig genaueste erwies. Es wurde auf die Best. des Fe neben seinen Oxyden angewandt u. damit durchweg brauchbare Werte erzielt. (Stahl u. Eisen 43. 1073—75. 1923. Techn. Hochschule, Breslau.)

WILKE.

Bogdan Solaja, *Eine neue gravimetrische Bestimmungsmethode des Eisens und seine Trennung von Mangan durch Quecksilbersalze*. Die Best. u. Trennung erfolgen

durch NH_2HgCl leicht u. quantitativ. Die Fällung ist nicht kolloidal, sondern erfolgt in Form eines dichten, gut filtrierbaren u. auswaschbaren Nd. (Chem.-Ztg. 47. 557. 1923. Zagreb.) RÜHLE.

Reginald G. Johnston, *Die Analyse von Kupfer und Kupferlegierungen*. Vf. kritisiert die Arbeit von BROOK u. DEBBYSHIRE (Metal Ind. [London] 23. 145. — C. 1923. IV. 788). Die Fällung des Sn mittels HNO_3 gibt ein SnO_2 , das mit Fe, Pb, Zn, P u. As verunreinigt sein kann. Kurz wird die Co-, Ni- u. Sb-Best. gestreift. (Metal Ind. [London] 23. 190. 1923. Midland, Laboratory Guild, Ltd.) WI.

N. Welwart, *Einfache Schnellmethode zur Bestimmung des Zinngehaltes in Lagermetall und dergleichen*. Das von FINOTTI (Chem.-Ztg. 46. 1082; C. 1923. II. 663) beschriebene Verf. ist bereits von PANCKE (Legierungsmetalle, ihre Best. u. krit. Beleuchtung der vorgeschlagenen Analysengänge nebst ihrer Verwendung) kurz angegeben worden. Es ist aber nicht allgemein anwendbar, da sich Lagermetalle mit Pb-Gehalten von etwa 80% aufwärts in HCl u. KClO_3 nur ganz unvollständig lösen. Dagegen lösen sie sich nach Vf. leicht in sd. h. konz. H_2SO_4 ; in dieser Lsg. ist das Sn leicht jodometrisch zu bestimmen (vgl. Chem.-Ztg. 40. 458; C. 1916. II. 427). Die allgemeine Behauptung FINOTTIS, daß vierwertiges Sn flüchtig sei, ist unzutreffend (vgl. nachf. Ref.) (Vf., Chem.-Ztg. 46. 777; C. 1922. IV. 822). (Chem.-Ztg. 47. 318. 1923. Wien IX.) RÜHLE.

Denis Finotti, *Einfache Schnellmethode zur Bestimmung des Zinngehaltes im Lagermetall und dergleichen*. Die Einwände von WELWART (vgl. vorst. Ref.) werden zurückgewiesen. Auch bei einer Pb-reichen Legierung ist das Verf. Vfs. anwendbar, allerdings mit einer Abänderung, die Vf. angegeben hat. (Chem.-Ztg. 47. 554. 1923. Neu-Erlaa b. W.) RÜHLE.

Organische Substanzen.

F. de Myttenaere, *Die Arsenobenzole, ihre Zusammensetzung, ihre Giftigkeit. Ein neues Verfahren zur Bestimmung des Arsens in diesen Produkten*. (Chimie et Industrie 10. 403—10. 1923. — C. 1923. IV. 516.) GROSZFEIDER.

H. Herlissey und P. Delanney, *Über Nachweis und Charakterisierung kleiner Mengen Vanillin*. Zum Nachweis dient das *Dehydrovanillin* [$\text{C}_8\text{H}_7(\text{CHO})(\text{OCH}_3)(\text{OH})_2$], das in der wss. Lsg. durch Einw. von FeCl_3 oder des oxydierenden Champignonferments bei Erwärmen der zunächst blau gewordenen Fl. im sd. Wasserbade u. Abkühlen als leicht zentrifugierbarer Nd. entsteht, k. in verd. Lauge, wieder fällbar durch Eg, durch das Aussehen u. Mk. (feine, oft zu Büscheln vereinigte Nadeln) u. den F. (302—305° Block Maquenne) charakterisierbar. Bei Anwendung von 10 ccm Lsg. u. 4 Tropfen 1:10 verd. officineller FeCl_3 -Lsg. läßt sich so das Vanillin noch in Lsg. 1:10000 nachweisen. Bei Unters. von Pflanzenextrakten oder Gemischen muß zunächst das Vanillin durch Wasserdampf verflüchtigt werden. Es geht im Gegensatz zu Cumarin sehr langsam über; um es möglichst vollständig zu gewinnen, werden 20 ccm Fl. aus einem 300 ccm-Kolben in einem Bade von CaCl_2 -Lsg. bis zur Trockne dest. (2 Fraktionen von je 10 ccm), dann mehrmals je 10 ccm dest. W. zugelassen u. wieder abdest., so daß im ganzen 9—10 Destillate erhalten werden, von denen jedes geprüft wird. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 28. 257—62. 1923. Paris.) SPIEGEL.

E. Kohn-Abrest und J. Ricardoni, *Neue Methode zur Bestimmung der Cyanwasserstoffsäure der cyanogenen Pflanzen*. Die von 5 g gepulverter Pflanzensubstanz mit 50 ccm W. bei ca. 37° gebildete HCN wird nach Vorgang von CHELLE durch einen Strom CO_2 -freier Luft bei gewöhnlicher Temp. ausgetrieben u. in KOH aufgefangen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 771—73. 1923.) SPIEGEL.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

C. H. Briggs, *Eine Methode zur Bestimmung von Aloin in der Aloe*. Vf. gibt auf die Behauptung von ENGELHARDT u. CROSBIE hin (Journ. Amer. Pharm. Assoc. 12. 695; C. 1923. III. 1574), daß keine brauchbare Methode zur Best. von Aloin in der Aloe vorhanden sei, folgende Anweisung: 50 g gepulverte Aloe werden in 300 ccm mit 4 ccm 25%ig. $\text{CH}_3\text{-COOH}$ angesäuertem sd. W. gel. Nach Reinigung der mit 10–15 g Pb-Acetat versetzten u. bis auf 500 ccm verd. Lsg. werden nach Entfernung des Pb durch H_2S 400 ccm im Vakuum auf 30 ccm eingedampft. Nach je 24-stdg. Stehen bei Zimmertemp. bzw. im Refrigerator krystallisiert das Aloin aus u. wird mit gesätt. Aloinlsg. gewaschen. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. 12. 774. 1923. Detroit [Mich.])

BOCK.

J. Temmink Groll, *Eine modifizierte Kochprobe für Harnweiß*. Durch die üblichen Kochproben wird bei Anwendung von HNO_3 oder Essigsäure die $[\text{H}^+]$ derart verschoben, daß pH weitab liegt vom Ausflockungsoptimum, wodurch die Rk. ungenau wird. Vf. benutzt ein Reagens, hergestellt durch Auflösen von 47,1 ccm Eg. u. 140,7 g Na-Acetat in 1000 g W. Gleiche Teile von Harn mit dieser Lsg. werden $\frac{1}{2}$ Minute gekocht. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 67. II. 1515–16. 1923. Amsterdam.)

LEWIN.

Georg König, Berlin-Dahlem, *Vorrichtung zum Messen der Dichte eines Gases*, bei welcher in einem gasdichten Gehäuse durch einen rotierenden Körper das zu messende Gas in Strömung versetzt wird, wobei ein in achsialer Richtung wirksamer Druck erzeugt wird, 1. dad. gek., daß parallel zu dem rotierenden Körper ein achsial verschiebbarer, eine Anzeigevorr. beeinflussender Gegenkörper angeordnet ist; — 2. dad. gek., daß zwischen dem rotierenden Körper u. dem Gegenkörper ein mit Schlitz versehener Leitzylinder angeordnet ist, welcher die Verteilung der den Gegenkörper umfließenden Gasströmung regelt. — Aus der Verschiebung des Gegenkörpers aus seiner Normalstellung kann ohne weiteres auf die D. des Gases geschlossen werden. (D. R. P. 383283 Kl. 421 vom 25/1. 1921, ausg. 12/10. 1923.)

KÜHLING.

Siegfried Junghans, Villingen, *Bestimmung von Schmelztemperaturen von Metallen unter Erzeugung sichtbarer Signale*, dad. gek., daß die Signalbildner (organ. oder anorgan. Verbb.) in ein Gefäß aus dem Metall der Schmelze eingeschlossen werden, u. dieses Gefäß mit seinem Inhalt in dem Schmelzmetall niedergeschmolzen wird, wonach der Inhalt austritt u. unter der Einw. der Schmelzhitze sichtbare Erscheinungen (Rauch, Flammenfärbung usw.) entstehen läßt. — Geeignete Signalbildner sind LiCl , SrCl_2 , Naphthalin, Paraffin o. dgl., bzw. Mischungen dieser Stoffe. (D. R. P. 384420 Kl. 421 vom 9/3. 1922, ausg. 29/10. 1923.)

KÜHLING.

Société Anonyme de Commentry, Fourchambault et Decazeville, Paris, *Registrierende Meßvorrichtung zur Wärmeanalyse von Stahl, Legierungen und anderen Stoffen*, dad. gek., daß von den beiden Schreibstiften der Vorr. der eine Schreibstift mit einem Dilatometer u. der andere Schreibstift mit einem auf der Ausdehnung von Stoffen durch Wärme beruhenden Wärmemesser in Verbindung steht. — Die Vorr. gestattet z. B. die Schätzung der Härtefähigkeit von Legierungen, besonders der verschiedenen Stahlarthen. (D. R. P. 383213 Kl. 421 vom 27/1. 1922, ausg. 11/10. 1923. F. Prior. 15/3. 1921.)

KÜHLING.

Hermann Heinicke, Seehof b. Teltow, *Analyse von Gasen oder Gasgemischen durch Messung der durch die Absorption von Gasen an Meßdrähten aus Pt, Pt-Ir, Pd usw. hervorgerufenen Widerstandsänderungen mittels Wheatstoneacher Brücke*, dad. gek., daß man dem oder den zur Anwendung kommenden Meßdrähten eine solche Länge u. Widerstand gibt, daß bei einer Temp. von 120° der Spannungs-

abfall an den Meßdrähten nicht unter 1,2 Volt fällt. — Unter diesen Bedingungen treten keine Polarisationserscheinungen auf, die das Meßergebnis beeinträchtigen. (D. R. P. 383171 Kl. 421 vom 23/10. 1921, ausg. 11/10. 1923.) KÜHLING.

Max Arndt, Aachen, *Abfangeinrichtung für Gasproben zu analytischen Zwecken*, gek. durch einen Gehäuserahmen, in dem Zwischenwände so angeordnet sind, daß dadurch die für das Abfangen frischer Gasproben erforderliche Formgebung, bezw. Gestaltung von Gaskanälen bewirkt wird, die durch beiderseitige Abdeckung genannter Zwischenwände u. ihrer Umrahmung entstehen zwecks Herst. eines einfachen Zwischengliedes einer Einrichtung zur wirtschaftlichen Feuerungskontrolle, insbesondere auf Lokomotiven usw. während der Fahrt, oder zu anderen gasanalyt. Zwecken. — Das Abfangen stets gleichgroßer Gasproben gestaltet sich sehr einfach, so daß sie auch von Laien u. auf bewegten Gegenständen getätigt werden kann. (D. R. P. 383588 Kl. 421 vom 3/8. 1921, ausg. 15/10. 1923.) KÜHLING.

H. Angewandte Chemie,

I. Allgemeine chemische Technologie.

Salvisberg, *Winke zur Verminderung der Betriebskosten durch sachgemäße Instandhaltung verbleiter Gefäße*. Solche Gefäße können von Säuren leicht angegriffen werden, wenn die B. galvan. Ströme möglich ist. Es empfiehlt sich dann entweder völlige elektr. Isolierung der App. oder Einleiten eines entgegengesetzt gerichteten, regulierbaren elektr. Stromes in die App. (Chem.-Ztg. 47. 554. 1923. Schlangenbad.) RÜHLE.

A. W. Allen, *Grundbedingungen des Auslaugprozesses*. Vf. weist auf die Unterschiede der einzelnen Extraktionsmethoden, Perkolation u. Auslaugen u. auf die Wichtigkeit der Beobachtung der jeweiligen chem. u. physikal. Eigenschaften der auszulaugenden Materialien hin u. beschreibt ein Cu-Laugeverf. (Chem. Metallurg. Engineering 29. 471—72. 1923.) FRANCKENSTEIN.

B. W. Rogers, *Allgemeine Bemerkungen über Zerkleinern und Mahlen*. Die einzelnen Anwendungsmöglichkeiten der verschiedenen Verf. werden beschrieben. (Chem. Metallurg. Engineering 29. 432—34. 1923.) FRANCKENSTEIN.

Harlowe Hardinge, *Das Pulverisieren*. Die an eine Pulverisieranlage gestellten Anforderungen werden besprochen u. es wird auf die einzelnen Methoden hingewiesen, welche je nach Eigenart des Materials bezw. der fertigen Prodd. anzuwenden sind. (Chem. Metallurg. Engineering 29. 434—36. 1923. New York.) FKST

H. F. Kleinfeldt, *Flint- oder Kugelmühlen zum Mischen und Zerkleinern*. Vf. beschreibt die Arbeitsweise von Kugelmühlen u. ihre Anwendung behufs Zerkleinern u. Mischen in einem Gang von Farben, Drogen etc. (Chem. Metallurg. Engineering 29. 436—38. 1923. New York.) FRANCKENSTEIN.

Clifford H. Tyler, *Misch- und Rührvorrichtungen*. Vf. beschreibt die gebräuchlichen mit Rührarmen, Propellern u. Luft arbeitenden Rührwerke. (Chem. Metallurg. Engineering 29. 441—44. 1923. New York City.) FRANCKENSTEIN.

Harold B. Vollrath, *Maschinelle Misch- und Knetvorrichtungen*. Es wird das Prinzip des Mischens u. Knetens von fl. mit festen Subst. erörtert, auf die bei der Auswahl von Maschinen zu berücksichtigenden Punkte hingewiesen u. eine Beschreibung einiger App. nebst der Entleerungsvorr. gegeben. (Chem. Metallurg. Engineering 29. 444—445. 1923. New York.) FRANCKENSTEIN.

Charles E. Locke, *Theorie und Praxis der Trennung fester Körper von einander*. Vf. bespricht die verschiedenen Methoden, die dazu dienen, feste Materialien von einander zu trennen; er erwähnt mit W. u. Luft betriebene Siebe, Sichter, Setzmaschinen, Setztische, Vorr., die mit spec. schwereren Fil. arbeiten,

Flotationsapp., Magnet- u. elektr. Scheider u. die Anwendung von Wärme u. Kälte. (Chem. Metallurg. Engineering 29. 446—448. 1923 Cambridge, Mass.) FRANCKENST.

Clifford H. Tyler, *Theorie u. Praxis der Klärung von Flüssigkeiten*. Nach Erörterung der Eigenschaften der in Fl. suspendierten Teilchen werden die einzelnen Methoden der Entfernung derselben besprochen. Besondere Schwierigkeiten verursachen die Kolloide, die mittels Flotation, Elektrosmose, Bakterientätigkeit u. dgl. zu entfernen sind. (Chem. Metallurg. Engineering 29. 452—454. 1923. New York.) FRANCKENSTEIN.

Rubert M. Gay, *Luft-Zentrifugal-Abscheider zur Trennung von festen Körpern*. Es werden zunächst die bisher angewandten Abscheider besprochen, dann wird auf einen neuen Zentrifugal-Abscheider eingegangen, mit dem es möglich ist, Materialien von feinsten Korngröße in großen Massen zu erhalten. (Chem. Metallurg. Engineering 29. 448—450. 1923. New York.) FRANCKENSTEIN.

Lee H. Clark, *Die Verwendung von Zentrifugen*. Die einzelnen Arten der Zentrifugen, langsam u. schnellaufende, mit oberem u. unterem Antrieb, mit waagrechter u. senkrechter Welle, mit kontinuierlichem u. unterbrochenem Betrieb u. dgl. u. ihre Anwendungsarten für die verschiedenen Prodd. werden besprochen. (Chem. Metallurg. Engineering 29. 459—464. 1923 Philadelphia.) FRANCKENSTEIN.

M. J. Sayles, *Die Filterpressen*. Die Anwendung u. Arbeitsweise von Filterpressen wird erörtert. (Chem. Metallurg. Engineering 29. 457—458. 1923.) FKST.

Arthur Wright, *Fortschritte u. Technik der Filtration*. Das Filtrieren von Fl. im allgemeinen wird besprochen u. auf neue App. wie rotierende Trommelnutschen, die auch ein Waschen des Filtergutes gestatten, hingewiesen. (Chem. Metallurg. Engineering 29. 455—457. 1923.) FRANCKENSTEIN.

C. H. Milligan und E. Emmet Reid, *Schnelles Rühren als Unterstützung von chemischen Reaktionen*. Die Verss. der Vf. ergaben, daß die Schnelligkeit des Verlaufes von chem. Rkk. fast proportional der Intensität des Rührens ist. Die Verss. wurden ausgeführt mit der Äthylierung von Bzl. (Ind. and Engin. Chem. 15. 1048—49. 1923. Baltimore [Md.]) GRIMME.

E. M. Baker, *Grundbedingungen der Gasabsorption*. Vf. unterteilt die Anwendung der Absorption je nach ihrem Zweck u. zwar zur Gewinnung eines wertvollen Gases, zwecks Erreichung einer chem. Umsetzung u. drittens zur Entfernung von schädlichen Gasen u. erläutert dieses an einigen Beispielen, zum Schluß führt er die wichtigste Literatur an. (Chem. Metallurg. Engineering 29. 500—502. 1923, Ann. Arbor, Mich.) FRANCKENSTEIN.

F. L. Jorgensen, *Rückgewinnung von feinen festen Bestandteilen aus Luft und Gasen durch Saugfilter*. Die beschriebene Filtereinrichtung besteht aus einem Gehäuse, in dem eine Anzahl schlauchartige Säcke aus Stoff herabhängen, durch welche die Gase gesaugt u. die von Zeit zu Zeit durch einen Exzenter stoßweise bewegt werden, so daß der Staub abgeklopft wird u. herabrieseln kann. Die Apparatur bewährt sich für Gase, deren Temp. unter 120° liegt, da sonst der Stoff verbrennt, u. deren Gehalt an SO₂ oder SO₃ nicht zu hoch ist. H. Gase müssen gekühlt, feuchte Gase durch Anwärmen über ihrem Taupunkt gehalten werden. (Chem. Metallurg. Engineering 29. 467—470. 1923. Cleveland, Ohio.) FRANCKENSTEIN.

Paul D. V. Manning, *Turm-Füllkörper für industrielle Absorption*. Derjenige Füllkörper ist der beste, welcher auf kleinstem Raum die größte Oberfläche u. dem Gas den geringsten Widerstand darbietet, den Flüssigkeitsfilm so dünn als möglich macht u. die Fl. gleichmäßig ohne Kanäle verteilt. Vf. erwähnt den Spiral-, RASCHIG-, LESSING- u. PRYM-Ring u. beschreibt den BREGGAT-Ring, der aus mehrfach spiralförmig gewundenem Draht besteht u. sich sehr gut bewähren soll. (Chem. Metallurg. Engineering 29. 504—505, 1923. New York.) FRANCKENSTEIN.

M. I. Dorfan, *Überblick über die Möglichkeiten der Abscheidung von festen Bestandteilen aus Gasen*. Einige Arten von Luftfilter, Kombination von Saug- u. Druck-Stofffilter mit Cyklon, durch Stoßwerk betätigte Kastenfilter, rotierende Stofffilter u. pneumat. Filter werden beschrieben. (Chem. Metallurg. Engineering 29. 465—467. 1923. New York.)

FRANCKENSTEIN.

L. R. Christie, *Die Verwendung von Trockenanlagen*. Bei der Auswahl von Trockenapparaten muß darauf geachtet werden, ob das Material mit zur Verfügung stehendem Gas in Berührung kommen darf, ob es an eine best. Temp. gebunden ist, ob es als Pulver oder Brocken gewonnen werden soll u. dgl. Vf. beschreibt einige *Drehrohrtrocknenöfen* mit direkter u. indirekter bzw. kombinierter Beheizung, ferner Vakuum- u. Zerstäubertrocknenanlagen u. Vorr., um in Trockenapparaten Staubbildung zu vermeiden. (Chem. Metallurg. Engineering 29. 488—90. 1923. Pittsburgh, Pa.)

FRANCKENSTEIN.

Graham Devine, *Das Trocknen im Vakuum*. Vf. bespricht die durch das Vakuumtrocknen sich ergebenden Vorteile u. die Anwendung von Vakuumkammern bzw. Schränken, rotierenden Trocknern u. Trommeltrocknern; letztere werden als einfache u. doppelte Trockner gebaut. (Chem. Metallurg. Engineering 29. 492—94. 1923. Buffalo, N. Y.)

FRANCKENSTEIN.

Lucin Buck, *Das Trocknen im Großen*. — *Die Apparatur und ihre Arbeitsweise*. Vf. bespricht an der Hand von Tabellen die Theorie des Trocknens u. die Art der Trockner; als Beispiel wird das Trocknen von Kokosmatten erläutert. (Chem. Metallurg. Engineering 29. 626—31. 1923. Boston.)

FRANCKENSTEIN.

J. M. Matthews, *Trocknen bei gewöhnlichem Druck unter Anwendung eines Ventilators*. Beim Trocknen ist die Art der Lagerung, ob als Pulver oder wie z. B. Bauholz oder wie aufgehängtes Leder, u. die Temp. von großer Wichtigkeit. Die Temp. darf dem Material nicht schaden, u. andererseits darf der Taupunkt der trocknenden Luft nicht erreicht werden. Vf. gibt folgende Tabelle:

| Material | Temp. °C | Trockendauer | Material | Temp. °C | Trockendauer |
|--------------------|----------|--------------|------------------|----------|--------------|
| Sohlenlederhäute | 33 | 4—6 Tage | Blättertabak . . | 30 | } 2 Tage |
| dünne Lederhäute | 33 | 2—3 „ | Rippentabak . . | 93 | |
| Knochenleim . . . | 21—33 | 4 „ | Seife | 38 | |
| Hautleim | 21—33 | 2 „ | Wolle | 41 | |
| Stärke | 83—93 | 12 Stdn. | Lumpen | 82 | |
| Äpfel | 60—83 | 6 „ | Tongeschirr . . | 49 | |

u. eine für die Berechnung des Feuchtigkeitsgehaltes an, erwähnt das Trocknen von Papier, Zucker u. Copra, beschreibt einige Arten von Trocknern für niedrige u. hohe Temp. u. bespricht die Anwendung von Ventilatoren. (Chem. Metallurg. Engineering 29. 490—92. 1923. Buffalo, N. Y.)

FRANCKENSTEIN.

George T. Walker, *Krystallisation*. Es wird nach einer Übersicht über das Krystallisieren der SWENSON-WALKER-Krystallisierapp. besprochen, der eine Reihe Vorteile gegenüber bisherigen Anlagen aufweist. (Chem. Metallurg. Engineering 29. 495—98. 1923. Minneapolis, Minn.)

FRANCKENSTEIN.

E. J. Winter, *Fraktionierte Destillation*. Nach einer Besprechung der Dest. von Gemischen werden die für die unterbrochene u. kontinuierliche fraktionierte Dest. benötigten App. besprochen. (Chem. Metallurg. Engineering 29. 482—84. 1923. New York.)

FRANCKENSTEIN.

W. L. Badger, *Neuere Typen von Verdampferapparaten*. Vf. unterteilt die Verdampfer in solche, bei denen die Heizrohre senkrecht bzw. wagerecht in der Fl. angebracht sind, u. in solche, bei denen der Dampf die Heizrohre umgibt u. die zu verdampfende Fl. nur teilweise in die Heizrohre hineinragt. Durch das Aufwallen überziehen sich die Rohre mit einem „film“, der schnell z. T. verdampft

wird. Diese „Film-Verdampfer“ werden senkrecht, geneigt u. wagerecht (Yaryan) gebaut. Bei einer anderen Ausführungsform (Lillie) wird die Fl. von oben auf die Heizrohre gepumpt, so daß sie über dieselben hinabrieselt. (Chem. Metallurg. Engineering 29. 475—77. 1923. Ann Arbor, Mich.) FRANCKENSTEIN.

Seymour A. Woolner, *Die Abkühlung*. Vf. beschreibt die einzelnen Systeme zur Erzeugung künstlicher Kälte mittels NH_3 , SO_2 , CO_2 , Äthylchlorid u. Methylchlorid u. gibt eine Reihe von Berechnungstabellen an. (Chem. Metallurg. Engineering 29. 506—11. 1923. South Norwalk, Conn.) FRANCKENSTEIN.

Naamlooze Vennootschap Algemeene Norit Maatschappij, Amsterdam, *Klären, Reinigen und Filtrierbarmachen von Flüssigkeiten*. Bestimmte Mengen der Fl. werden fraktionsweise u. ohne in der Zwischenzeit erfolgende Regeneration des Reinigungsmittels, der Einw. eines solchen Prozentsatzes von Entfärbungskohle unterworfen, welcher größer ist als der, welcher erforderlich ist, um das Mindestmaß der Klär- oder Reinigungswrkg. zu erzielen. — Es wird gegenüber den bekannten Methoden eine schnellere Wrkg, unter bedeutender Ersparnis an Entfärbungskohle erreicht. (Holl. P. 9427 vom 26/7. 1918, ausg. 15/8. 1923. A. Prior. 26/7. 1917.) OELKER.

Harry H. Armstrong, Los Angeles, Calif., übert. an: Armstrong Company, Los Angeles, *Verfahren zur Abscheidung kondensierbarer Dämpfe aus Gasgemischen*. Das Gasgemisch wird nach Zusatz eines bei niedriger Temp. zu verflüssigenden Gases in Ggw. eines Absorptionsmittels für das zugesetzte Gas u. die kondensierbaren Dämpfe expandieren gelassen. (A. P. 1463782 vom 14/7. 1919, ausg. 7/8. 1923.) KAUSCH.

J. N. A. Sauer, Amsterdam, *Reinigen von Flüssigkeiten und Gasen*. Man mischt die Fl. oder das Gas mit einem Adsorptionsmaterial innig u. führt es nach Trennung von dem letzteren durch eine oder mehrere Lagen desselben oder eines anderen Adsorptionsmittels. (E. P. 202654 vom 18/8. 1923, Auszug veröff. 17/10. 1923. Prior. 18/8. 1922.) KAUSCH.

Koppers Co., V. St. V., *Gasreinigung*. (F. P. 559016 vom 10/10. 1922, ausg. 8/9. 1923. A. Prior. 8/12. 1921. — C. 1923. II. 1142 [J. A. SHAW].) KAUSCH.

Koppers Co., V. St. A., *Entfernung von Schwefelwasserstoff und anderen Verunreinigungen aus Gasen*. (F. P. 559015 vom 10/10. 1922, ausg. 8/9. 1923. A. Prior. 8/12. 1921. — C. 1923. II. 1141 [E. H. BIRD].) KAUSCH.

Koppers Co., V. St. A., *Ausscheidung von Schwefelwasserstoff aus Gasen*. (F. P. 559017 vom 10/10. 1922, ausg. 8/9. 1923. — C. 1923. II. 1141 [F. W. SPEER, übert. an: Koppers Co.]) KAUSCH.

Otto Nydegger, Belgien, *Absorption von Gas durch feste Stoffe*. Das zu absorbierende Gas (z. B. Cl_2) wird gegebenenfalls gemischt mit inerten Gasen in einem geschlossenen Kreislauf (Absorptionsapp., Kühlapp.) über das Absorptionsmittel (Kalk) geleitet. (F. P. 559507 vom 7/12. 1922, ausg. 17/9. 1923. Belg. Prior. 17/8. 1922.) KAUSCH.

Wilhelm Kochmann, Berlin-Charlottenburg, *Durchführung chemischer Reaktionen*. Reaktionsgemische werden in außerordentlich dünnen Lagen, u. zwar in abnehmender Dicke erhitzt. (A. P. 1468708 vom 8/10. 1914, ausg. 25/9. 1923.) KAUSCH.

III. Elektrotechnik.

Victor Noak Hybinette, Ottawa, Kanada, *Niederschlagen von Metallen auf einer Kathode*. (D. R. P. 382226 Kl. 40c vom 27/8. 1921, ausg. 29/9. 1923. A. Prior. 16/2. 1920. — C. 1922. II. 312.) OELKER.

Benjamin Leech, Macclesfield, England, übert. an: **Henry & Leigh Slater**, Manchester, England, *Vorrichtung zur elektrolytischen Herstellung von Metallegierungen in Form von Pasten oder Schlamm.* (A. P. 1461276 vom 16/3. 1920, ausg. 10/7. 1923. — C. 1921. IV. 1033.) KAUSCH.

Jeremiah E. Fisher, New York, *Isoliermittel für Kommutatoren*, bestehend aus einer Mischung von Asphaltöl, Paraffinöl u. Wintergrünöl. (A. P. 1469039 vom 10/1. 1922, ausg. 25/9. 1923.) KÜHLING.

Patent-Treuhand-Ges. für Elektrische Glühlampen, Berlin, übert. an: **General Electric Co. Ltd.**, London, *Wolframfäden*. Aus Einzelkristallen bestehende Wolframfäden werden verdickt, indem aus einer Gasatm. auf ihnen Metall niedergeschlagen wird, z. B. dadurch, daß die Fäden in einer Atm. von WCl_6 u. H_2 zum Glühen erhitzt werden. Zu dick gewordene Fäden können durch Ziehen verd. u. der ganze Vorgang gegebenenfalls wiederholt werden. Schließlich wird der Faden kurze Zeit stark erhitzt, um ihm seine ursprüngliche Biegsamkeit wiederzugeben. (E. P. 201884 vom 12/5. 1923. Auszug veröff. 26/9. 1923. Prior. 7/8. 1922.) KÜHLING.

Leigh E. Brownell, übert. an: **Brownell Wildfire Battery Co. Inc.**, St. Paul, Minn., *Batteriefüllung*, bestehend aus einer Mischung von verd. H_2SO_4 u. einem geeigneten Salz, der Alaun u. Glycerin zugesetzt ist. (A. P. 1468957 vom 17/4. 1922, ausg. 25/9. 1923.) KÜHLING.

Gould Storage Battery Co., New York, *Scheider für Sammlerbatterien*. Die Scheider, besonders solche, welche zuvor mit Leinöl o. dgl. behandelt worden waren, werden in W. oder einer anderen nicht alkal. Fl. genügend hoch u. lange erhitzt, um alle in ihrem Innern vorhandenen Gase auszutreiben, u. dann in demselben oder einem anderen, aber nicht saurem Bade auf gew. Temp. abgekühlt. Bis zur Einführung in die Sammlerbatterie werden sie unter Bedingungen aufbewahrt, unter denen die Wiederaufnahme von Gas ausgeschlossen ist. (E. P. 202929 vom 20/4. 1922, ausg. 20/9. 1923.) KÜHLING.

Francis Arthur Freeth und Leslie Alexander Munro, England, *Alkalische Sammler*. Als Elektrolyt wird Wasserglaslg., zweckmäßig von geringerem SiO_2 -Gehalt als die handelsübliche, bezw. eine Mischung von käuflichem Wasserglas u. NaOH-Lauge verwendet, welche vor der bisher benutzten KOH-Lauge den Vorzug größerer Billigkeit, vor NaOH den Vorzug bietet, nicht zu „klettern“. (F. P. 556450 vom 22/9. 1922, ausg. 20/7. 1923. E. Prior. 2/9. 1922 u. E. P. 201794 vom 2/9. 1922, ausg. 30/8. 1923.) KÜHLING.

IV. Wasser; Abwasser.

Conrad Winter, *Die Wiederverwendung von Kondenswasser und dessen Prüfung auf Brauchbarkeit durch einen elektrischen Kondensatprüfer*. Der elektr. Kondensatprüfer beruht auf der Verminderung des Leitwiderstandes des Kondensates durch Verunreinigungen. (Chem. Apparatur 10. 161—62. 1923. Hannover.) JUNG.

W. D. Collins und Margaret D. Foster, *Vorläufige Untersuchung von Wasserproben. Kalk und Sulfat durch Trübung sowie Härte durch die Seifenmethode.* (Vgl. COLLINS, Ind. and Engin. Chem. 15. 394; C. 1923. IV. 144.) Vff. bestimmen SO_4 u. CaO turbidimetr., indem sie je 10 ccm W. einmal mit 1 ccm saurer BaCl_2 -Lsg. (100 g $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ u. 48 ccm HCl [D. 1,79] zu 1 Liter) bezw. mit 1 ccm Eg. u. 1 ccm Kaliumoxalatlg. (20%ig.) versetzen u. nach 10 Min. langem Schütteln mit gleichbehandelten Testproben vergleichen. Die Härte wird nach CLARK bestimmt. (Ind. and Engin. Chem. 15. 1078—80. 1923. Washington [D. C.]) GRIMME.

Rodillon, *Über den Nachweis von Nitriten im Wasser*. Die Priorität von DENIGÈS wird anerkannt. Hervorgehoben wird die große Empfindlichkeit der Rk.

bedingt durch die „Berührungszone“, welche vom Vf. bei verschiedenen Unterss. ausgenutzt wurde. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 27. 64—65. 1923) SZEGÖ.

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow, Herstellung von destilliertem Wasser aus dem zur Erhitzung des Verdampfers benutzten Heißdampf, dad. gek., daß dessen Kondensat in einem Kondensopf gesammelt u. aus diesem in den Verdampfer übergeführt wird, hier verdampft u. in den Kondensator strömt, dessen ablaufendes Kühlwasser die Wasserstrahlpumpe speist, welche die nicht kondensierten Dämpfe aus dem Kondensopf u. dem Kondensator absaugt. — Die zugeführten Energien werden in wirtschaftlicher Weise ausgenutzt, wobei die Regulierung des Destillationsvorganges selbsttätig erfolgt. Eine Reinigung des Verdampfers ist unnötig, da Abscheidungen von Salzen nicht auftreten. (D. R. P. 382076 Kl. 85 a vom 26/4. 1922, ausg. 28/9. 1923.) OELKER.

Wilhelm Otte, Essen, Ruhr, Vorrichtung zur Enthärtung von Wasser. Die Enthärtung erfolgt durch Zusatz von Na_2CO_3 oder anderen Chemikalien mittels einer Vorr., bei der das zu enthärtende Rohwasser in zwei zueinander in festem Verhältnis stehende Teilmengen zerlegt wird, von denen die kleinere in ständigem Strom einem Lösebehälter für die Chemikalien zufließt, in dem ein im Innern der Fl. freischwebender Schwimmer durch ein bewegliches Rohr mit der am Behälter festsetzenden, die Lsg. nach dem die Hauptmenge des W. aufnehmenden Reaktionsgefäß führenden Abflußleitung fest verbunden ist. Die Höhenlage des Schwimmers innerhalb der Lsg. wird durch zusätzliche Gewichte eingestellt, die an einem aus der Fl. herausragenden Teil des Schwimmers angebracht sind. — Es wird ermöglicht, durch entsprechende Bemessung der kleineren, dem Lösebehälter zufließenden Menge des Rohwassers die Na_2CO_3 -Zufuhr d. m für die Enthärtung des W. erforderlichen Beträge anzupassen. (D. R. P. 380233 Kl. 85 b vom 26/11. 1922, ausg. 4/9. 1923.) OELKER.

Elektro-Osmose Akt.-Ges. (Graf Schwerin-Gesellschaft), Berlin, Vollständige oder teilweise Reinigung von Wasser auf elektroosmotischem Wege. Das W. wird, um es ganz oder teilweise von Salzen zu befreien, der Stromwrkg. zwischen Diaphragmen ausgesetzt, welche sich unter gewissen Bedingungen so verhalten, als ob das am positiven Pol befindliche Diaphragma positiv u. das am negativen Pol befindliche negativ geladen wäre. Zweckmäßig wird das zu reinigende W. in einer in der Wanderungsrichtung der zu beseitigenden chem. Verbb. dünnen Schicht im Mittelraum eines Dreizellenapp. der Wrkg. des Stromes ausgesetzt. Es wird ein W. gewonnen, aus dem die Elektrolyte bis zu jedem gewünschten Grad entfernt sind und das außerdem frei von lebenden Keimen ist. (D. R. P. 383666 Kl. 85 b vom 11/9. 1921, ausg. 16/10. 1923) OELKER.

William Paterson, London, Mischen von Flüssigkeiten und Gasen. (A. P. 1468739 vom 12/4. 1918, ausg. 25/9. 1923. — C. 1921. II. 1053.) KAUSCH.

Gaetano Guiglielmini, Italien, Mittel zum Verhindern des Gefrierens von Wasser, bestehend aus $\text{Ca}(\text{OCl})_2$, Glycerin o. dgl. u. gegebenenfalls einem Farbstoff. F. P. 559301 vom 30/11. 1922, ausg. 13/9. 1923. It. Prior. 6/12. 1921.) KAUSCH.

August Holle, Düsseldorf, Herstellung von konzentrierten Mineralwässern neben dest. W. aus natürlich vorkommenden Grund-, Bach-, Fluß- u. Quellwässern, dad. gek., daß die natürlichen Wässer unter Zusatz von nur soviel HCl , Milchsäure, $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$ oder Citronensäure dest. werden, daß im Wasserkonzentrat noch eine Restalkalinität von mehreren deutschen Härtegraden verbleibt. — Es wird eine Anreicherung des W. mit den für die menschliche Ernährung wichtigen Salzen erzielt. (D. R. P. 383058 Kl. 85 a vom 14/5. 1919, ausg. 9/10. 1923.) OELKER.

Jean Jacques Granpré Molière, Niederlande, Reinigung der Abwässer der Rübenzuckerindustrie. Die Abwässer werden auf ein in rüttelnder o. dgl. Bewegung

gehaltenes Sieb geleitet, über dem an einer Kette ohne Ende aufgehängte Blöcke von Holz o. dgl. schleifen. Die Einrichtung bezweckt, Verstopfungen des Siebes durch die zurückgehaltenen Pflanzenreste zu vermeiden. Letztere werden unter dem gemeinschaftlichen Einfluß der Bewegung des Siebes u. der Blöcke auf dem Sieb fortbewegt u. zu einer Förderschnecke geführt. Das von den Pflanzenresten befreite W. fließt durch das Sieb zur Abwasserleitung. (F. P. 547598 vom 30/1. 1922, ausg. 19/12. 1922.)

KÜHLING.

Maunoury & Cie., Frankreich, *Verwertung der Ablaugen der Zellstoffgewinnung.* Die mehr oder minder weit eingedampften, bezw. völlig entwässerten u. dann gepulverten Ablaugen der Zellstoffherst. werden mit einem fl. Brennstoff, z. B. Schweröl, Masut o. dgl. vermischt u. dann in üblicher Weise, z. B. zerstäubt, verbrannt. (F. P. 558183 vom 2/11. 1922, ausg. 23/8. 1923.)

KÜHLING.

Victor Antoine, Lambermont, Belgien, *Wiedergewinnung von in den Abwässern der Papier- usw. -fabriken aufgeschwemmten Fasern.* (O. P. 92030 vom 21/12. 1921, ausg. 10/4. 1923. Blg. Prior. 29/12. 1920. — C. 1923. IV. 819.)

KÜHLING.

V. Anorganische Industrie.

Leo Löwenstein, *Elektrolytische Herstellung von Wasserstoffsperoxyd.* Die Bemerkung in ULLMANNs „Enzyklopädie der techn. Chemie“ unter „Wasserstoffsperoxyd“, daß das Verf. nach D. R. P. 249893 in der Praxis nicht angewendet worden sei, ist falsch. Vf. hat danach in Verb. mit der vom Vf. angewandten fraktionierten Kühlung 30³/₁₀ig. Prod. ballon- u. waggonweise hergestellt. (Chem.-Ztg. 47. 554. 1923. Berlin-Lichterfelde.)

RÜHE.

T. C. Hagemann, *Wie die norwegische Hydro-Gesellschaft ihre verdünnten nitrosen Gase absorbiert.* Die Absorption wird in zehneckigen Türmen vorgenommen, die aus Granitplatten errichtet sind, deren Dichtung aus mit Wasserglas getränktem Asbest besteht. Die Füllung der Türme besteht aus Quarzbrocken. Die Gasleitungen sind aus säurefestem Ton angefertigt. Das Hauptprod. ist der Norgespeter, gewonnen durch Mischen von verd. HNO₃ mit Kalkstein, während des Krieges wurde NH₄NO₃ hergestellt. (Chem. Metallurg. Engineering 29. 502—3. 1923. New York.)

FRANCKENSTEIN.

Kurt Johannsen, *Magadi-Sodaasche.* Sie wird aus natürlich in British-Ostafrika im Magadisee vorkommender Soda an Ort u. Stelle hergestellt u. zeichnet sich durch große Reinheit aus. Sie enthält mindestens 98% Na₂CO₃, ferner $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ % NaCl u. etwa $\frac{1}{4}$ % unl. Stoffe (Al-Silicate). (Chem.-Ztg. 47. 316. 1923.)

RÜ.

C. Elliott, *Gips und Gipszeugnisse. Eine Zusammenstellung gut und weniger gut bekannter Verwertungsarten.* Es wird seine Verwendung bei der Herst. von Zement, in der Landwirtschaft als Dünger, zur Herst. von Farben, seine Bedeutung im Brauwasser u. in Futtermitteln u. seine Verwertung in der Papierfabrikation u. zu den verschiedensten Zwecken als gebrannter Gips besprochen. (Chem. Trade Journ. 73. 245—48. 1923.)

RÜHE.

J. O. Betterton, *Lösliche Kieselsäure bei der Herstellung von Zinksulfatlösung für die Elektrolyse.* Das 40-Maschen-Gestein wird direkt mit dem erschöpften Elektrolyten, der 3% Zn u. 10% freie H₂SO₄ enthält, ausgelaugt, dabei ist der Gelzustand der schwachsauren Silicatlg. sehr nachteilig für das Auslaugen. Es gelang schließlich, die SiO₂ in filtrier- u. waschbarer Form aus der Lsg. zu entfernen, indem sie durch Zinkoxydstaub alkal. gemacht u. auf 90—100° erhitzt wurde. (Engin. Mining Journ. Press 116. 67. 1923.)

WILKE.

H. Vogel, Premnitz b. Rathenow, *Kolloidaler Schwefel.* SO₂ u. H₂S werden in fein zerteilter Form in umgerührtes W. von —3 bis +4° eingeleitet. (E. P. 202613 vom 21/4. 1923, Auszug veröff. 10/10. 1923. Prior. 16/8. 1922.)

KAUSCH.

George A. Richter, Berlin, N. H., übert. an: **Brown Company**, Berlin, N. H., *Gewinnung von Abgasen*. SO_2 wird aus Abgasen oder -dämpfen gewonnen, indem man die Gase bzw. Dämpfe im Gegenstrom zu k. W. durch eine poröse M. strömen läßt, worauf man die erhaltene Lsg. erhitzt. (A. P. 1469958 vom 25/8. 1920, ausg. 9/10. 1923.) KAUSCH.

George A. Richter und **Gordon E. Wightman**, Berlin, N. H., übert. an: **Brown Company**, Berlin, N. H., *Kühlung und Absorption von Schwefeldioxyd*. Man läßt das h. Gas in Gegenstrom mit k. W. in Berührung kommen, alsdann in gekühltem Zustande mit einem Absorptionsmittel u. führt h. Verbrennungsgase durch die zuerst erhaltene Lsg. (A. P. 1469959 vom 28/8. 1920, ausg. 9/10. 1923.) KAUSCH.

E. A. Gaillard, Barcelona, *Schwefelsäure*. Glover- u. Gay-Lussactürme werden ohne Füllung verwendet u. k. Säure über die ganze innere Fläche der Wände gesprüht. (E. P. 202629 vom 10/8. 1923, Auszug veröff. 10/10. 1923. Prior. 17/8. 1922. Zus. zu E. P. 180546; C. 1922. IV. 623.) KAUSCH.

Victor Gerber, Schweiz, *Löslichmachen tonerhaltiger Substanzen und Binden von Stickstoff*. Bauxit, Ton o. dgl. werden mit erheblichen Mengen von Erdalkalioxyden (Mengenverhältnis 1 Mol. Bauxit auf wenigstens 3 Mol. Erdalkalioxyd), kohlenstoffhaltigen Stoffen u. gegebenenfalls Fe o. dgl. geschmolzen u. azotiert. (F. P. 559287 vom 30/11. 1922, ausg. 12/9. 1923. D. Prior. 8/5. 1922.) KAUSCH.

Charles Harnist, Frankreich, *Ammoniak aus seinen Elementen und seinem Sulfat*. Man läßt SO_2 -haltige Gase auf ein Alkali- oder Erdalkalisalz in Ggw. eines Katalysators einwirken; die gebildeten Sulfite werden durch O_2 aus Verbrennungsgasen zu Sulfaten oxydiert. Aus den letztgenannten Gasen entfernt man die darin enthaltene SO_2 u. erhält dann reinen N_2 . Ferner läßt man O_2 , Luft u. Wasserdampf über S oder Sulfide oder Kohle unter Verbrennung dieser strömen. Es bilden sich Gemische von H_2 u. N_2 . (NH_4) HSO_3 wird unter Druck im geschlossenen Gefäß in NH_3 u. SO_2 sowie H_2O zerlegt. (F. P. 559846 vom 1/3. 1922, ausg. 22/9. 1923.) KAUSCH.

Werner Siebert, Laufenburg, Schweiz, übert. an: **Nitrum Aktiengesellschaft**, Zürich, *Salpetersäure*. (A. P. 1462052 vom 13/5. 1922, ausg. 17/7. 1923. — C. 1923. II. 621 [Nitrum Akt.-Ges.]) KAUSCH.

Norsk Hydro Elektrisk Kvaestofaktieselskab (*Société Norvégienne de l'Azote*), Norwegen, *Calciniere von Nitraten*. Vor oder während dem Calciniere wird dem zu calcinierenden Nitrat bereits calciniertes Prod. (in fl. Form) zugesetzt. (F. P. 559576 vom 8/12. 1922, ausg. 18/9. 1923.) KAUSCH.

Bethune G. Klngh, Anniston, Ala., übert. an: **Federal Phosphorus Company**, Birmingham, Ala., *Oxydieren von Phosphor*. Die aus der im elektr. Ofen aus kohle- u. P-haltigen Stoffen hergestellten Schmelze sich entwickelnden mit CO angereicherten P-Dämpfe werden durch Einblasen einer nur zur Oxydation des P ausreichenden Luftmenge oxydiert. (A. P. 1463959 vom 14/6. 1920, ausg. 7/8. 1923.) KAUSCH.

Samuel Peacock, Wheeling, W. Va., übert. an: **Willis G. Waldo**, Washington, D. C., *Phosphorsäure*. Man läßt (6 Mol.) NaCl auf (1 Mol.) $Ca_3(PO_4)_2$ einwirken, trennt das erhaltene $POCl_3$ von dem Na_2O u. bringt auf das PCl_3 W. zur Einw. (A. P. 1468741 vom 8/12. 1921, ausg. 25/9. 1923.) KAUSCH.

Chemische Werke vormals Auergesellschaft m. b. H. Kommanditgesellschaft, Deutschland, *Titansäure aus Titanerzen*. Das Ti-Erz wird mit H_2SO_4 aufgeschlossen u. die erhaltene Lsg. unter Druck hydrolysiert. (F. P. 559674 vom 11/12. 1922, ausg. 19/9. 1923. D. Prior. 14/12. 1921, 6/3. u. 4/5. 1922.) KAUSCH.

R. Adler, Karlsbad, *Entfärbungskohle*. Holzkohle wird auf über 500° erhitzt u. ein Gasgemisch, das O_2 enthält, darüber geleitet u. zwar derart, daß keine

Oxydation vor völliger Durchdringung der Kohle mit dem O_2 eintritt. (E. P. 202639 vom 15/8. 1923, Auszug veröff. 10/10. 1923. Prior. 19/8. 1922.) KAUSCH.

Albert Andrew Kelly, London, *Natriumdecaborat*. (A. P. 1462064 vom 17/2. 1922, ausg. 17/7. 1923. — C. 1923. II. 177.) KAUSCH.

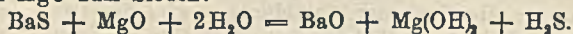
H. E. Cocksedge, Hartford Cheshire, *Natriumcarbonat*. Durch Erhitzen von rohem $NaHCO_3$, das 15% W. enthält, auf 90–100° erhält man $Na_2CO_3 \cdot 3NaHCO_3$, das als Reinigungsmittel Verwendung finden kann. (E. P. 202678 vom 22/4. 1922, ausg. 20/9. 1923.) KAUSCH.

Henry Howard, Cleveland, Ohio, übert. an: The Grasselli Chemical Company, Cleveland, *Natriumfluorid*. HF u. NH_3 werden gleichzeitig in eine NaCl-Lsg. eingebracht. (A. P. 1464990 vom 1/3. 1922, ausg. 14/8. 1923.) KAUSCH.

Henry Howard, Cleveland, Ohio, übert. an: The Grasselli Chemical Company, Cleveland, *Natriumfluorid*. HF u. NH_3 werden gleichzeitig einer Lsg. eines Metallsalzes zugesetzt, welches leichter l. ist als das Fluorid dieses Metalles; die Mischung muß neutrale Rk. behalten. (A. P. 1464991 vom 27/6. 1922, ausg. 14/8. 1923.) KAUSCH.

F. Noll, Benrath b. Düsseldorf, *Persalze*. Lsgg. von Na_2CO_3 , NaOH oder Borax usw. werden zunächst mit einem Reagens (z. B. Alkalimono- u. -disilicate) zur Entfernung von katalyt. auf das Endprod. wirkenden Metallverb. mehrere Tage stehen gelassen. Alsdann werden die Lsgg. filtriert, auf 0,5° abgekühlt u. mit H_2O_2 versetzt. (E. P. 202985 vom 20/8. 1923, Auszug veröff. 17/10. 1923. Prior. 28/8. 1922.) KAUSCH.

Hetfield & Co., Deutschland, *Bariumoxyd*. Man erhitzt eine BaS enthaltende Suspension von MgO zum Sieden:



(F. P. 559709 vom 12/12. 1922, ausg. 20/9. 1923. D. Prior. 4/5. 1922.) KAUSCH.

Everett Townsend Young, Peekskill, N. Y., *Seifensteinersatz*, bestehend aus Blöcken aus Kaolin, der mit pulverisiertem gebranntem Kaolin gemischt u. auf hohe Temp. erhitzt ist. (A. P. 1391037 vom 29/6. 1920, ausg. 20/9. 1921.) KA.

Anton Hambloch, Deutschland, *Magnesiumcarbonat aus diesen und Magnesiumsilicat enthaltenden Kalksteinen*. (F. P. 559712 vom 12/12. 1922, ausg. 20/9. 1923. D. Prior. 8/3. 1922. — C. 1923. II. 1240) KAUSCH.

Austro American Magnesite Company (Österreichisch-Amerikanische Magnesitgesellschaft) Gesellschaft m. b. H., Radenthein, Kärnten, *Aufschließen von Kieserit* bei Lufttemp. mit Verhinderung der Versteinerung, dad. gek. daß Rohkieserit, der entsprechende Mengen von Fremdsalzen, insbesondere $MgCl_2$, enthält, oder dem sie zugegeben wurden, mit W. eingesumpft u. die eingesumpfte Menge zwecks Bittersalzbildung einige Zeit sich selbst überlassen wird. (Oe. P. 93554 vom 8/12. 1921, ausg. 10/7. 1923.) KAUSCH.

Gordon R. Steuart, Denver, übert. an: A. H. Hirsig und William C. Holister, Denver, *Wiedergewinnung wasserfreien Aluminiumchlorids*. Durch Erhitzen $AlCl_3$ -haltiger Petroleumrückstände wird C zu CO_2 oxydiert u. $AlCl_3$ in Al_2O_3 u. Cl übergeführt, worauf durch weiteres Erhitzen in reduzierender Atm. Al_2O_3 u. Cl wieder zu $AlCl_3$ vereinigt werden. (A. P. 1464373 vom 26/11. 1921, ausg. 7/8. 1923.) KAUSCH.

Frank W. Hall, Port Arthur, Texas, übert. an: Texas Company, New York, *Apparat zur Erzeugung von Aluminiumchlorid*. Der App. besteht aus einer Retorte u. einer Reaktionskammer, die erstere umgibt. Beide Räume stehen in Verb. miteinander. (A. P. 1468632 vom 30/12. 1921, ausg. 25/9. 1923.) KAUSCH.

Società Italiana Potassa, Italien, *Aluminiumsulfat*. Eine $AlCl_3$ -Lsg. wird mit H_2SO_4 behandelt u. die dabei erhaltene HCl zur B. von neuem $AlCl_3$ aus

Mineralien verwendet. (F. P. 559703 vom 12/12. 1922, ausg. 20/9. 1923. It. Prior. 9/3. 1922.) KAUSCH.

Allchemin Allgemeine Chemische Industrie Ges. und B. Jahoda, Wien, Zinksulfid. Zur Herst. von phosphoreszierendem ZnS löst man Rohzink oder reines Zn zusammen mit Rohzink in HCl derart, daß das Zn im Überschuß ist, oder man behandelt ein Zn-Salz mit überschüssigem Zn, scheidet das Fe aus der Lsg. durch Behandlung mit einem Oxydationsmittel, wie Br oder Permanganat, u. einer bas. Substanz (Alkalihydrat oder -carbonat) ab, setzt eine kleine Menge eines Schwermetallsalzes, z. B. des Cu, Tl, U, Mn, hinzu u. fällt das ZnS durch Ammoniumsulfid o. dgl., oder mittels BaS oder SrS, falls das Säureradikal keine unl. Erdalkalisalze bildet. Ein Überschuß des Zn-Salzes muß dabei in Lsg. bleiben. Das ZnS wird direkt oder nach einmaligem Waschen getrocknet u. unter Ausschluß von Luft bei 1000° calciniert, was in einem dicht verschlossenen Tiegel oder in einer indifferenten Atm. oder im Vakuum erfolgen kann. — Zur Erhöhung der Leuchtkraft des Prod. wird dieses in einem dunklen Raum geprüft, wobei die weniger leuchtenden Teilchen herausgesucht u. entfernt werden. Die übrige M. wird mit h. W. behandelt, wodurch sich noch weitere schlecht leuchtende Teilchen entfernen lassen, filtriert u. bei einer Temp. über 100° getrocknet. (E. P. 201922 vom 1/8. 1923, Auszug veröff. 26/9. 1923. Prior. 2/8. 1922.) OELKER.

VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

Über einen neuen elektrisch heizbaren Muffelofen mit leicht auswechselbaren Drahtheizkörpern. Der Heizdraht ist in feuerfesten Röhren innerhalb der Muffel leicht auswechselbar angebracht, wodurch kostspielige Reparaturen vermieden werden. An Hand zweier Abbildungen wird der Ofen nach Einrichtung u. Wirksamkeit beschrieben. Hergestellt von H. SEIBERT, Berlin N. 20, Wollankstraße 57). (Chem.-Ztg. 47. 317. 1923.) RÜHLE.

G. Quincke, Erwärmung und Spaltung von Gläsern und Krystallen durch elektrische Longitudinalschwingungen. Wird Platindraht mit aufgeschmolzenem Glasrohr elektr. zerstäubt, so wird letzteres in eine Anzahl gleicher keilförmiger Stücke zerlegt. Diese u. ähnliche unmittelbare oder spätere Sprengungen, auch in Bergkrystall, rühren her von der Änderung der von QUINCKE wiederholt angenommenen Schaumwände aus überschmolzenen Fremdschichten, welche beim Übergang in die stabilere Form eine hohe Temp. entwickeln. (Kolloid-Ztschr. 33. 202—8. 1923. Heidelberg.) LIESEGANG.

M. A. Rakusin, Über eine merkwürdige Eigenschaft des Tons. Die Angaben von MERZ (Chem.-Ztg. 47. 211; C. 1923. II. 953) widersprechen im großen Ganzen nicht den Erfahrungen des Vfs. (Kolloid-Ztschr. 30. 168; C. 1922. III. 485). Die ganze Frage ist nur im Lichte der neuzeitlichen Adsorptionslehre zu betrachten. (Chem.-Ztg. 47. 409. 1923.) RÜHLE.

F. G. Lea und R. E. Stradling, Schwefel in Portlandzement. Die Ergebnisse der angestellten Unterss. waren: Hoher Gipsgehalt vermindert die Festigkeit von Zement, Mörtel u. Beton. Beton, der aus Zement hergestellt ist, der mehr als 6% SO₂ enthält, zeigt nach einem Monate Treibriße, die um so stärker auftreten, je höher der SO₂-Gehalt ist. Nach einer Zeitspanne von 11 Monaten war kein Treiben wahrnehmbar an Zementproben oder Beton aus Zement mit weniger als 6% SO₂. Die Probe nach LE CHATELIER auf Beständigkeit von Zement versagt bei der Prüfung eines Zementes auf Treiben infolge zu hohen Gipsgehaltes. Bei keiner der untersuchten Proben konnte irgendeine Wrkg. auf polierten oder verrosteten Stahl beobachtet werden, die unmittelbar auf den Gipsgehalt zurückführbar gewesen wäre. (Chem. Trade Journ. 73. 95. 1923.) RÜHLE.

Ed. Donath, *Zur Einwirkung von Zuckerlösungen auf Beton.* (Vgl. HUNDESHAGEN, Ztschr. f. angew. Ch. 86. 53; C. 1923. II. 731.) Es steht fest, daß Zuckerlsgg. auf Zement u. Beton ziemlich energ. einwirken u. nicht nur CaO, sondern auch Al₂O₃ u. Fe₂O₃ lösen. (Ztschr. f. Zuckerind. d. tschechoslovak. Rep. 47. 652—53. 1923. Brünn.) RÜHLE.

Edward H. Robie, *Eine moderne Talkfabrik bei Gouverneur, N. Y.* Die W. H. LOOMIS Tale Co., die das Gestein in Rohrmühlen mittels Steinkugeln u. Luftseparation zu einer Feinheit von 325 Maschen verarbeitet, wird mit ihrer neuzeitlichen Anlage beschrieben. (Engin. Mining Journ.-Press 116. 359—63. 1923) WI.

Clyde E. Williams, *Die an feuerfeste Stoffe für elektrische Öfen zu stellenden Anforderungen.* Zusammenstellung der in den verschiedenen Ofentypen u. für die verschiedenen Zwecke zu fordernden Eigenschaften der verwendeten feuerfesten Stoffe. Besonders wird auf die hoch tonerdehaltigen Stoffe hingewiesen, die aus feuerfestem Ton u. Tonerde im Verhältnis des Sillimanites Al₂O₃, SiO₂, oder mit noch höherem Tonerdegehalt hergestellt worden, ferner auf die sogenannten überfeuerfesten Stoffe wie Siliciumcarbid, geschmolzene Magnesia, geschmolzene Tonerde, Spinell, Sillimanit, Zirkon. Bezüglich dieser wird bemerkt, daß es an allgemein bekannten Bindemitteln dafür fehlt u. daß trotz des günstigen Arbeitens dieser Materialien in reiner Form deren Eigenschaften durch Beimengungen in den käuflichen Prodd. beeinträchtigt sein dürften. (Journ. Amer. Ceram. Soc. 6. 753—60. 1923. U. S. Bureau of Mines Seattle, Wash.) MARCKWALD.

C. A. Underwood, *Analyse hoch tonerdehaltiger Produkte.* Bei der Analyse von Silicatgemischen mit hohem Tonerdegehalt von 69—85%, wie sie in der Industrie der feuerfesten Stoffe vorkommen, können diese mit Soda nicht aufgeschlossen werden, sondern mit Pyrosulfat. Bei dem Schmelzen der ungeglühten Prodd. mit diesem schwimmt Diaspor u. ähnliche Prodd. auf der Oberfläche, steigt daher an den Tiegelwänden hoch u. entzieht sich der Rk. Es ist daher ratsam, erst den Glühverlust zu bestimmen u. die hierbei erhaltene wasserfreie Substanz weiter zu analysieren. Der Gang der Analyse sowie der der Alkalibest. nach LAWRENCE SMITH ist im wesentlichen nach bekannten Methoden unter Angabe einer großen Zahl zu beachtender Einzelheiten genau beschrieben. (Journ. Amer. Ceram. Soc. 6. B. 152 bis 161. 1923. Am. Thefractories Co. Soliet Illinois.) MARCKWALD.

George W. Burke, *Schnelle Methode, einen Silicataufschluß zur Auflösung vorzubereiten.* Zur Zerkleinerung von Sodaaufschlüssen von Silicaten wird eine in Abbildung gegebene Apparatur beschrieben, bestehend aus einem Zylinder mit Bohrung, in letztere passendem Stöpsel u. einer Platte. Zum Gebrauch legt man die Platte auf Glanzpapier stellt den Zylinder darauf, gießt den geschmolzenen Sodaaufschluß in den Zylinder u. pulvert ihn nach dem Erkalten leicht nach Aufsetzen des Stöpsels durch einige starke Hammerschläge. (Journ. Amer. Ceram. Soc. 6. 761 bis 762. 1923. Chem. Section, Engineering Experiment Station Iowa State College Ames Iowa.) MARCKWALD.

W. L. Howat und G. Williams, *Prüfung von Bariumcarbonat für den Gebrauch in Terracottamassen.* Der Wert von BaCO₃, das zum Unschädlichmachen l. Sulfate, um Störungen beim Trocknen zu vermeiden, dienen soll, wird wie folgt bestimmt. 2 g BaCO₃ werden mit 100 ccm 10%ig. MgSO₄-Lsg. aufgeschlämmt u. 1 Side. lang stehen gelassen. Alle 10 Min. wird umgerührt. Die Lsg. wird abfiltriert, der Nd. ausgewaschen, u. mit verd. HCl übergossen. Das nunmehr ungel. bleibende BaSO₄ wird abfiltriert u. bestimmt. Von dieser Zahl wird ein etwa in verd. HCl unl. Rückstand des BaCO₃ abgezogen u. der Rest BaSO₄ auf Carbonat umgerechnet. Die Bedingungen sind genau einzuhalten, da sonst die umgesetzte Menge BaCO₃ stark variiert. (Journ. Amer. Ceram. Soc. 6 B. 161—63. Atlantic Terracotta Co., Perth Amboy. N. J.) MARCKWALD.

Erik W. Knequist, Brooklyn, *Gläserne Massen*. Zwecks Herst. von vorzugsweise dunkel gefärbtem Glas oder glasartigen MM. werden die bei Verschmelzen von mineral. Silicaten mit Na_2SO_4 oder NaHSO_4 , Kohle u. gegebenenfalls NaCl entstehenden bas. Schlacken mit SiO_2 , Silicaten wie Ton, oder andern Rohstoffen der Glasherst. verschmolzen. Je nach der Art des gewünschten Erzeugnisses werden als Zusätze zu den genannten Grundstoffen CaCO_3 , BaCO_3 , MnCO_3 , FeCO_3 , NaCl , Fluoride, NaNO_3 , AsO_4H_3 , AsO_3H_3 , Se oder Se-Verbb., H_3BO_3 oder Borax verwendet. (A. P. 1403752 vom 24/11. 1920, ausg. 17/1. 1922.) KÜHLING.

Alan P. Sullivan, St. Marys, Pa., übert. an: **Stackpole Carbon Company**, Pennsylvania, *Elektrischer Zement*, bestehend aus (80%) Cu-Pulver, MgCl_2 u. MgO . (A. P. 1468930 vom 28/1. 1922, ausg. 25/9. 1923.) KAUSCH.

Max Hermann, New York, *Gelöschter Kalk*. Man besprüht Kalkbrocken mit W. u. läßt die befeuchteten Stücke auf ein Band ohne Ende zwecks Verdampfung der Fl. fallen. (A. P. 1462284 vom 12/1. 1921, ausg. 17/7. 1923.) KAUSCH.

Tokuji Naemura, Sanhome, Kobe, Japan, *Fußbodenbelag*, bestehend aus gepulverten Sojabohnen, Na_2SiO_3 , wss. NH_3 , W., Hanf u. Farbstoff. (A. P. 1466241 vom 30/11. 1921, ausg. 28/8. 1923.) FRANZ.

Charles Noll, Cleveland, Ohio, *Plastische Masse*, bestehend aus gelöschtem Kalk, Ton, Sand, Mehl u. Zement. (A. P. 1468029 vom 21/11. 1921, ausg. 18/9. 1923.) FRANZ.

Buffalo Refractory Corporation, Buffalo, *Feuerfeste Stoffe*. (Dän. P. 31503 vom 25/10. 1920, ausg. 20/3. 1923. — C. 1923. IV. 583.) KÜHLING.

VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

Julius Baumann, *Das Neutralphosphat, ein Beitrag zu neuzeitlichen Bestrebungen in der Phosphatdüngemittelindustrie*. Hinweis auf den früheren Aufsatz des Vfs. (Chem.-Ztg. 44. 346; C. 1920. IV. 174) hierüber. (Chem.-Ztg. 47. 317. 1923.) RÜHLE.

Georges Claude, *Über die Umwandlung des Ammoniaks in Düngemittel*. Bei dem früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 168. 1001; C. 1919. IV. 450) angegebenen Verf. kann das NaCl durch *Sylvinit* ersetzt werden. Es bleibt dann das in ihm enthaltene KCl in Lsg. u. kristallisiert bei den folgenden Operationen mit dem NH_4Cl , so daß man ein doppelt wirkendes Düngemittel gewinnt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 782—83. 1923.) SPIEGEL.

B. E. Stephenson, *Die Nitrifikation in sauren Böden*. Die Unterss. ergaben, daß, wenn auch die *Nitrifikation* in sauren Böden in einigem Umfange erfolgt, doch auf Zusatz von Kalk erst eine bedeutende Zunahme in der Tätigkeit der nitrifizierenden Flora eintritt. Eine kaum meßbare Wrkg. ist auf Zusatz von CaCO_3 bei dem im Boden ursprünglich vorhandenen N zu bemerken, dagegen eine bemerkenswerte bei dem Boden zugesetztem $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Die Bodensäuren werden nie, auch nicht bei sehr starker Kalkgabe völlig neutralisiert, anscheinend wegen der geringen Löslichkeit eines Teiles der Säure. Der Betrag an vom Boden aufgenommenem CaCO_3 , bestimmt durch die Menge des überschüssigen CaCO_3 , entspricht gut der Best. des Kalkerfordernisses nach dem abgeänderten Tackeschen Verf. Nach mehreren Wochen hat der Boden indes mehr Kalk aufgenommen, als nach dem Ergebnisse dieses Verf. anzunehmen war, weil bei dem Verf. das Reaktionsgleichgewicht nicht so weit vorschreitet als dies nach mehrwöchiger Berührung zwischen Boden u. Kalk geschieht. Es scheint sich aber dauernd neue saure Rk. im Boden zu entwickeln, was vermutlich auf die Ggw. saurer Silicate, organ. Stoffe oder sonstiger amphoterer Kolloide zurückzuführen ist. (Sugar 25. 304—6. 375. 1923.) RÜHLE.

J. Houdas, *Über die Konservierung der Samen in inaktiven Gasen*. Viele Körner verlieren an der Luft sehr bald ihre Keimkraft infolge Zers. einiger Bestandteile wie z. B. ihrer Fette u. Öle. Vf. ist es gelungen, die Keimkraft der Samen von *Gerbera Jamesoni* u. anderer empfindlicher Sämereien dadurch viele Jahre lang zu erhalten, daß er sie in mit H_2 - u. CO_2 -Gas gefüllten Röhrchen im Dunklen aufbewahrte. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1407—9.) BEEJU.

Herbert Klimburg, *Die Untersuchung des schwefelsauren Ammoniums*. Die indirekte Best. von WINDISCH (Chem.-Ztg. 47. 189; C. 1923. II. 944 u. nachf. Ref.) ist langwierig u. nicht wissenschaftlich. Vf. empfiehlt die Best. des W. u. Abrauchen der getrockneten Probe. (Chem.-Ztg. 47. 409. 1923.) RÜHLE.

Richard Windisch, *Die Untersuchung des schwefelsauren Ammoniums*. Der Gehalt an Pflanzennährstoffen wird in den *Handelsdüngemitteln* nicht in der Trockensubstanz garantiert u. deshalb auch in der lufttrockenen Ware bestimmt. Das vom Vf. vorgeschlagene Verf. (vorst. Ref.) ist unzweideutig nur als ein Behelf hingestellt worden. Zur Einwage dient die lufttrockene Substanz, die dann bis zur Gewichtskonstanz getrocknet u. dann erst abgeraucht wird. Abrauchen der lufttrockenen Substanz wäre fehlerhaft. (Chem.-Ztg. 47. 409. 1923.) RÜHLE.

Bonifaz Stollberg, Einbeck, *Herstellung eines Düngemittels*, dad. gek., daß gemahlener Kalkstein mit Salzlsg. getränkt u. die entstehende feuchte M. mit wasserziehenden Stoffen vermischt wird. — Als Salzlsgg. kommen Endlaugen der Kaliindustrie, Salinenabfälle u. dgl., als wasserziehende Mittel MgO , gepulverter Bergkieserit u. dgl. in Betracht. (D. R. P. 383911 Kl. 16 vom 22/3. 1921, ausg. 19/10. 1923.) KÜHLING.

Gesellschaft für Landwirtschaftlichen Bedarf G. m. b. H., München, *Düngemittel*. (Holl. P. 8916 vom 26/8. 1920, Auszug veröff. 15/8. 1923. — C. 1923. II. 1024.) KÜHLING.

August Schubert, Pasing bei München, *Düngemittel*. (Holl. P. 9084 vom 10/6. 1916, Auszug veröff. 15/9. 1923. — C. 1917. I. 149.) KÜHLING.

Ellis C. Soper Chattanooga, V. St. A., *Aufschluß von Phosphaten*. Um Rohphosphate citratl. zu machen, werden sie unter Zusatz geeigneter Reagentien, wie $NaHSO_4$, Na_2SO_4 oder Na_2CO_3 , u. etwas W. in einem Drehrohrofen mit bas. oder neutralem Futter, Magnesit, Mischungen von Magnesit u. Portlandzement o. dgl., geglüht. Das Anbacken der M. an den Wänden des Ofens kann durch Zusatz von Kohle u. dgl. verhindert u. dem Ofenfutter durch Zusatz von Kohle o. dgl. größere Porigkeit gegeben werden. (A. P. 1396975 vom 12/1. 1918, ausg. 15/11. 1921.) KÜHLING.

Kraul & Wilkening G. m. b. H., Hannover, *Herstellung von Düngemitteln*, dad. gek., daß unl. K-Verbb., insbesondere Silicate, mit N-haltige Nährmittel enthaltenden Bakterienkulturen u. humussäurereichen Stoffen wie Torf, Braunkohle u. dgl. gemischt u. die Mischungen längere Zeit sich selbst überlassen werden. — Beispielsweise werden 80% des im Phonolith enthaltenen K in in W. l. Verbb. verwandelt. (D. R. P. 383779 Kl. 16 vom 25/1. 1920, ausg. 18/10. 1923.) KÜHLING.

Camp L. Poyner, North Fort Worth, V. St. A., *Düngemittel*. Grüne Pflanzenteile werden unter Abschluß von Licht u. Luft bei gewöhnlicher Temp. längere Zeit, z. B. 90 Tage, sich selbst überlassen, dann an der Luft getrocknet, mit einem wss. Auszug unreifer Früchte versetzt, der mit Stalldung u. gegebenenfalls mineral. Dünger vermischt u. einige Zeit der Gärung überlassen worden war, u. das Ganze von neuem getrocknet. (A. P. 1398113 vom 7/1. 1921, ausg. 22/11. 1921.) KÜHL.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

Josef Weber, *Hans Goldschmidt* †, 18. 1. 1861—21. 5. 1923. Nachruf. Wär-

digung seiner großen Leistungen auf wissenschaftlichem u. technischem Gebiete (Aluminothermie). (Chem.-Ztg. 47. 533. 1923.) RÜHLE.

H. H. Manchester, *Metallurgie von 1550—1700*. Eine kurze histor. Entw. der Metallurgie mit zahlreichen Abbildungen. (Engin. Mining Journ.-Press 116. 325—28. 1923.) WILKE.

H. H. Manchester, *Der Bergbau in Frankreich 1700—1750*. Die chem. u. metallurg. Kenntnisse, sowie die Technik dieser Tage wird an Hand von Abbildungen erläutert. (Engin. Mining Journ.-Press 116. 55—57. 1923.) WILKE.

F. W. Davis, *Sauerstoff in der Metallurgie*. Die Möglichkeiten der Anwendung u. die Wirksamkeit auf die Fe-, Fe-Legierungsherst., besonders vom Gesichtspunkte aus, daß ärmere Mineralien aufgearbeitet oder sonst der Wärmeverlust verringert u. die Prodd. reiner hergestellt werden können. (Chem. Metallurg. Engineering 29. 272—75. 1923.) WILKE.

Marcel Fourment, *Bemerkungen über die Lage und die letzten Fortschritte der verschiedenen Metallurgien*. (Rev. de Métallurgie 20. 469; C. 1923. IV. 587.) Der Stand unserer Kenntnisse u. die Herstellungsverf. von Sn, Sb, As, Hg, Bi, Cd, Cr, Mo, W u. Va werden kurz besprochen. Einige Angaben über die Chlorierung von Sn-Mineralien u. Produktionsangaben der verschiedenen Länder sind zu erwähnen. (Rev. de Métallurgie 20. 529—40. 1923.) WILKE.

Richard V. Ageton, *Das Aufarbeiten der Manganerze bei der Algonquingrube, Philipsburg, Montana*. Eine verbesserte Methode des Transportierens mittels „Raupe“maschinen, sowie die magnet. Separation durch Wetherillmaschinen sind mit gutem Erfolg neu eingeführt. (Engin. Mining Journ.-Press 116. 181—83. 1923. Bureau of Mines.) WILKE.

George J. Young, *Selective Schwimmaufarbeitung eines komplexen Zink-Bleigesteins*. Das Gestein wird in der Sullivangrube, Kimberley, verarbeitet u. besteht aus einem Gemisch der Sulfide des Zn, Pb u. Fe mit geringer Gangart. Der Pb-Gehalt schwankt zwischen 10 u. 11%, Zn zwischen 12 u. 13%, 30—32% S, 32 bis 33% Fe. Auf Grund von Verss. ist an Stelle der magnet. Aufarbeitung die Schwimmaufbereitung getreten, die billiger u. einfacher ist u. ebenso gute Resultate ergibt wie die magnet. (Engin. Mining Journ.-Press 116. 453—56. 1923.) WILKE.

Sergio Bagnara, *Siebsortierungsanalysen mittels hydrostatischer Trennung*. Vf. bespricht den Gebrauch schwerer Lsgg. für die hydrostat. Trennung der Gangart vom Mineral in einem Gestein, ihre systemat. Anwendung, ihre mathemat. Analysis u. die Normierung der erhaltenen Resultate. Er wendet in diesem Sinne mit gutem Erfolge für metallurg. Zwecke *Methylenjodid*, CH₂J₂, an. (Engin. Mining Journ.-Press 116. 51—54. 1923.) WILKE.

G. M. Schwartz, *Lösung metallurgischer Probleme mittels des Reflexionsmikroskops*. Für die metallurg. Aufarbeitung der Erze ist oft das Ergebnis mkr. Unterss. derselben von ausschlaggebender Bedeutung, was an einigen Beispielen, wie Cu-Magnetit-, Pb-Ag- u. Fe-Erz erläutert wird. (Engin. Mining Journ.-Press 116. 237 bis 238. 1923. Univ. of Minnesota.) WILKE.

Will H. Coghill und C. O. Anderson, *Allmähliche Anreicherung von Zinkgestein mit sich vermindender Korngröße*. Vf. beweisen sowohl an Laboratoriums- wie Betriebsverss., daß durch Zerkleinern der Gesteine des Tri-State-Distrikts von Oklahoma (Kansas) bis zu 35 Maschen eine Anreicherung des Zn-haltigen Steins vor sich geht. (Engin. Mining Journ.-Press. 116. 321—24. 1923. Bureau of Mines.) WILKE.

W. Guertler, *Systematische Forschungen auf dem Gebiete der theoretischen Metallhüttenkunde mit besonderer Berücksichtigung des Kupfersteins*. Vf. bespricht nach Unterss. von Schack das System Ni-Sb-S. Aus dem Zustandsbilde ergeben sich die Rkk.: $3\text{Ni} + 2\text{S} = \text{Ni}_3\text{S}_2$; $\text{Ni}_3\text{Sb}_2 + 2\text{S} = 2\text{NiSb} + \text{Ni}_2\text{S}_2$; $\text{Ni}_2\text{S}_2 + \text{S}$

$= 3\text{NiS} \cdot \text{NiSb} + \text{S} = \text{NiSbS}$ (von dem das Gefügebild gegeben wird, natürlich als *Ullmanit*); $2\text{NiSbS} + 3\text{S} = \text{Sb}_2\text{S}_3 + 2\text{NiS}$; $2\text{Sb} + 3\text{S} = \text{Sb}_2\text{S}_3$. (Metall u. Erz 19. 437—41. 1922.)

PETERS.

Russell P. Heuer, *Der Ajax-Wyattofen in der Messinggießerei*. Die Anwendung Ofenkonstruktion u. die Gußeinrichtung sowie eine Methode werden besprochen, die gestattet, den Ofen noch vorteilhafter arbeiten zu lassen. Die Eigentümlichkeiten des verbesserten Ofens werden untersucht u. seine Leistung mit der des mit Kohle gefeuerten Tiegelofens verglichen. (Journ. Ind. and Engin. Chem. 14. 1021—24. 1922. Univ. of Pennsylvania.)

WILKE.

Über die Verwendung von *Spirletöfen zum Rösten von Zinkerzen*. In amerikanischen Hütten, die mit Hegeleröfen arbeiten, wurde versucht, den Spirletofen einzuführen. Die Grasselli Chemical Co. in Cleveland hatte mit ihrem staubförmigen Erz in diesem Ofen gute Erfolge, da die Verluste an Staub u. der Kohlenverbrauch sehr niedrig waren. Dagegen versagten die Öfen scheinbar bei der National Zinc Co. in Argentinien. Das Erz war von außerordentlicher Feinheit (70—80% gingen durch ein 200-Maschen-Sieb) u. hatte 48% Zn, 2% Pb, 3% Cu u. 6% Fe. Am Ofen mußten Änderungen durchgreifender Art vorgenommen werden um ihn brauchbar zu machen. Die Betriebskosten sind trotzdem beim Hegelerofen niedriger. (Metallbörse 13. 1901—2. 1925. 1923.)

WILKE.

C. E. Bales, *Feuerfeste Materialien für Öfen*. Die Fabrikation mit Einzelheiten über verschiedene Steinarten sowie die Zus. u. Größe derselben für die verschiedenen Teile des Ofens. (Foundry 51. 112—16. 1923.)

WILKE.

Ed. Herzog, *Über Stahlwerksteer*. Die D. u. Festigkeit des Konverterfutters hängt in allererster Linie von der Beschaffenheit des zur Verwendung kommenden Teers ab. Zur Unters. dieser Beziehungen wurden die einzelnen Arbeitsvorgänge bei der Herst. des Birnenfutters geprüft, wobei die Verwendung eines möglichst pechreichen Teers als günstig sich ergab. Soweit ein Ölgehalt nötig ist, geführt beim Teer für das grüne Konverterfutter den niedriger siedenden Ölen der Vorzug, beim Teer für Bodenmasse dem Anthracenrestöl. Dementsprechend erstreckt sich die Laboratoriumsprüfung der Stahlwerksteere vor allem auf D., Eindringzeit bei 40° u. 20° (dünnfl. Öle) u. Verkokungsrückstand. (Stahl u. Eisen 43. 1063—73. 1923. Aachen-Rothe Erde.)

WILKE.

H. A. Schwartz, **H. R. Payne** und **A. F. Gorton**, *Wirkung des Siliciums auf das Gleichgewichtsdiagramm des Kohlenstoff-Eisensystems nahe der eutektischen Punkte*. Weißes Gußeisen mit rund 2 1/2% C, 0,05% Mn, 0,03% P, 0,03% S u. wechselndem Si-Gehalt von 0,40—3,32% bildete das Ausgangsprodukt. Die Proben wurden vollständig gekohlt u. beide A₁-Punkte im stabilen u. metastabilen System bestimmt. Jede stabile Legierung wurde für 3—7 Stdn. einige Grade über A₁ erhitzt, abgeschreckt u. der Gesamt-C u. Graphit bestimmt. Der gebundene C zeigte als Differenz den Gehalt der gesätt. festen Lsg. gerade über der eutekt. Transformation an. Es ergab sich, daß die beiden eutekt. Punkte bei Abwesenheit von Si zusammenfallen. Eine Verb. mit 0,05% Si, 5,5% C u. Spuren P u. S konnten nicht unter 0,90—1,00% gebundenen C, dem Maximum, gekohlt werden. Die α - γ -Umwandlung der stabilen festen Lsg. von einer bestimmten Zus. tritt bei einer tieferen Temp. ein als im metastabilen System. Umgekehrt ist bei einer bestimmten Temp. u. bestimmtem Si-Gehalt Ferrit in Boydenit mehr l. als in Austenit (Boydenit als der Name für die feste Lsg. im stabilen, entsprechend Austenit im metastabilen System). Die Ggw. von Si ist also eine Vorbedingung für den Boydenit. (Metal Ind. [London] 23. 226. 1923.)

WILKE.

H. H. Shepherd, *Die mechanischen Untersuchungen von Gußeisen*. Die verschiedenen Methoden werden beschrieben u. kritisiert. (Metal Ind. [London] 23. 171—72. 223—25. 251—53. 275—77. 1923.)

WILKE.

Arthur W. F. Green, *Fabrikation von verschieden zusammengesetztem Gußstahl*. Gußstahl von verschiedener Zus. wird in derselben Form gegossen u. so mannigfaltige Stahlsorten mit guten Eigenschaften dargestellt, die anders nicht zu gewinnen sind. Besonders für Material ist dies Verf. anwendbar, von dem eine sehr harte Oberfläche u. ein weicherer Schaft, der leicht bearbeitet werden kann, verlangt wird. Die typ. Analysen der beiden Teile sind: 0,30% C; 0,25 Mn; 0,02 P; 0,02 S; 0,10 Si u. 1,20 C; 0,25 Mn; 0,02 P; 0,02 S; 0,20 Si. Die Gußform wird durch eine vertikale Teilung in 2 Teile geteilt. Der eine Teil wird mit der einen Stahlsorte gefüllt u., sobald das Metall gerade an der Außenseite erstarrt ist, die Trennungswand herausgenommen u. der Rest der Form mit der 2. Eisensorte gefüllt. In der Praxis hat sich als vorteilhaft erwiesen, das Fe mit niedrigem C-Gehalt zuerst zu gießen, besonders in den Fällen, wo die Menge des höher gekohlten Fe klein ist im Vergleich zu der des niedrig gekohlten. Bei richtigem Gießen schweißen sich die Teile gut zusammen u. es entsteht ein allmählicher Übergang im C-Gehalt (1,20 zu 0,30%) u. von Martensit zu Troostit, Sorbit u. Ferrit u. Perlit (Metal Ind. [London] 23. 113—14. 133—34). (Chem. Metallurg. Engineering 29. 59 bis 61. 1923.) WILKE.

Alexander L. Feild, *Einige Wirkungen von Zirkonium im Stahl*. Zr verbindet sich, wenn er geschmolzenem Stahl zugesetzt wird, mit dem gel. O₂, N₂ u. S u. hebt die schlechte Wrkg. des P auf. Der wirksamste Zusatz ist eine Legierung mit 10—40% Zr, 45—70% Si u. Fe mit sehr wenig C (0,05—0,30%). Besonders die reinigende Wrkg. gegenüber S wird ausführlicher behandelt. Hochgeschwefelte Stähle, die im unbearbeiteten Zustande Ferrit mit vielen emulsionsartigen Einschlüssen zeigen, werden durch Behandlung mit Zr bedeutend reiner, manchmal sind sie sogar emulsionsfrei wie ein niedrig geschwefelter Stahl von guter Qualität. Weder ZrO noch eine andere unschmelzbare Oxydverb. von Zr ist bis jetzt in den Stählen beobachtet worden. Ein verhältnismäßig kleiner Zusatz von Zr ermöglicht noch Stähle mit 0,30% S zufriedenstellend zu verwalzen. Gewöhnliche Kohlenstoffstähle mit 0,15% Zr behandelt, zeigen, warm bearbeitet, Zugfestigkeiten, die sich stark den von Legierungsstählen nähern, besonders bei einer Walztemp. zwischen 300 u. 450°. (Metal Ind. [London] 23. 197. 1923.) WILKE.

E. H. Schulz und P. Niemeyer, *Über die Randentkohlung beim Glühen von Stahl*. Die Entkohlung, die Stahl beim Glühen an der Luft erfährt, ist wohl meistens von der Glühtemp., der Glühdauer u. der chem. Zus. abhängig, dagegen scheint der Einfluß der größeren oder geringeren Glätte der Oberfläche gering zu sein. In einem eutektoiden Stahl ließen sich die ersten Spuren der Entkohlung am Gefüge bei 700° nach 2 Stdn., im Gefüge meßbare u. chem. bestimmbar Entkohlung jedoch erst bei 800° nach 2 Stdn. feststellen. Die Geschwindigkeit des Eindringens der Entkohlung ist — bei gleicher Temp. — am größten zu Anfang, u. die Eindringtiefe ist bei gleicher Glühdauer bis maximal 4 Stdn. der Glühtemp. bis 1100° proportional. Im eutektoiden Stahl dringt unter gleichen Verhältnissen die Entkohlung schneller ein als in unter- u. übereutektoiden. In untereutektoiden Stahl dringt bei hohen Temp. (über 1000°) die Entkohlung langsamer, in übereutektoiden schneller ein als bei niedrigen Temp. Verschiedene Eindringtiefe bedingt nicht verschieden große prozentuale C-Abnahme der Randschichten. Legierungszusätze in Mengen von rund 1% scheinen das Maß der Entkohlung zu beeinflussen, ein Gehalt an W ergab stärkere, ein solcher an Cr u. Mn schwächere Entkohlungserscheinungen als die in reinem C-Stahl auftretenden. Ein Si-Gehalt übte einen merkbaren Einfluß nicht aus. (Mitt. a. d. Versuchsanstalt d. Dortmunder Union 1. 110—19. 1923. Sep.) WILKE.

L. Fraichet, *Magnetische Versuche an Stahl bei Zugbeanspruchung. — Elastizitätsgrenzen* Vers., die frühere Ergebnisse (Rev. de Métallurgie 20. 32; C. 1923.

I. 1106) bestätigen. Es wurde Wert darauf gelegt, die Gesetze an einer großen Anzahl von Stahlsorten zu prüfen. (Rev. de Métallurgie 20. 549—59. 1923.) WILKE.

H. J. French und W. A. Tucker, *Widerstandsfähigkeit von Stahlsorten bei hohen Temperaturen*. 22 Stahlsorten, C-Stähle verschiedenen C-Gehaltes, legiert mit Ni, Cr, Co, W, U u. Ni-Cr-, Cr-V-, Cr-Mo- u. Ni-U-Stähle wurden bei verschiedenen Tempp. zwischen 20 u. 600° untersucht. Die Wrkg. der Temp.-Erhöhung bis zu 600° macht sich in einer Verminderung der Zugfestigkeit u. Proportionalitätsgrenze u. einem Anwachsen der Dehnbarkeit bemerkbar. Bestimmte Zus. u. Behandlung, besonders normalisierter Cr-V-(1,00% Cr, 0,20% V), abgeschreckt u. getemperte Stahl u. luftgekühlte 28%_{ig}. Ni-Stahl zeigen bei gewöhnlicher Temp., C- u. die Mehrzahl der Legierungsstähle zwischen 200 u. 350° ihre maximale Festigkeit u. die kleinste Dehnbarkeit. Die Proportionalitätsgrenze des mittel- oder niedriggekohlten Stahles nimmt mit Temp.-Erhöhung ab, in hochwiderstandsfähigem Metall, wie es durch Kalt- oder Blaubearbeitung oder Abschrecken erzeugt wird, bleibt sie dagegen ungefähr auf ihrem Raumtemperaturwert über einem gut abgegrenzten Intervall bestehen oder zeigt mit der ersten Temp.-Erhöhung ein Anwachsen. In dem Temperaturintervall von 20—450° sind hohe Zugfestigkeit u. Proportionalitätsgrenze Funktionen der Zus. u. Warmbehandlung u. allgemein zeigen Zus., die bei gewöhnlicher Temp. hohe Festigkeit haben, auch bei höheren Tempp. die gleiche Güte. Es ist vorteilhaft, C niedrig zu bemessen, da die Brüchigkeit, wie aus den niedrigen Werten für Dehnung u. Einschnürung zu sehen ist, schnell mit dem C-Gehalt besonders in der Blauhitze anwächst. Die Verminderung der Festigkeit u. Proportionalitätsgrenze bei rund 550° ist anhaltend, so daß es unwahrscheinlich ist, Stähle herzustellen, die größeren Belastungen über 650° widerstehen, ausgenommen wenn große Mengen eines oder mehrerer Elemente zugefügt werden, so daß das resultierende Prod. kaum mehr als Stahl bezeichnet werden kann. (Iron Age 112. 193—953. 275—78. 1923. Washington, Bureau of Standards.) WILKE.

D. Hanson, C. Marryat und Grace W. Ford, *Die Wirkung des Sauerstoffs auf Kupfer*. Das benutzte Cu war von großer Reinheit. Der O₂ wurde durch hochsauerstoffhaltige Legierungen, die erst kurz vor dem Guß zugegeben wurden, eingeführt. Die beim Gießen sich einstellenden Schwierigkeiten wurden durch Anwendung von aus Graphit hergestellter Formen zufriedenstellend überwunden. O₂ hat eine relativ geringe Wrkg. auf die Eigenschaften von Cu u. ist weder sehr schädlich noch besonders günstig. Die mechan. Eigenschaften werden wenig beeinflußt, u. ein Metall mit 0,1% O unterscheidet sich sehr wenig von reinem Cu. Die elektr. Leitfähigkeit, die sonst allgemein durch geringe Verunreinigungen stark beeinflußt wird, fällt hier nicht bedeutend. Diese schwache Wrkg. des O₂ beruht zweifelsohne auf der geringen Löslichkeit des Oxydes, das prakt. als unlöslich in reinem Cu betrachtet werden kann. Anschließend eine Aussprache zwischen G. A. MUNTS, W. ROSENHAIN u. F. JOHNSON. (Metal Ind. [London] 23. 294 bis 300. Engineering 116. 351—352. 383—84. 1923.) WILKE.

W. Guertler, *Molybdän als Legierungsbestandteil*. (Vgl. Ztschr. f. Metallkunde 15. 151; C. 1923. IV. 826.) Die drei binären Systeme Mo-Fe, Mo-Co u. Mo-Ni liefern ausgedehnte Mischungsreihen von techn. Bedeutung. Der Mo-Stahl, Mo-Neusilberlegierungen sowie die außerordentliche Festigkeit der Mo-Legierungen werden besprochen. (Ztschr. f. Metallkunde 15. 251—56. 1923.) WILKE.

Bruno Waeser, *Zur Kenntnis der bei der Aluminiumfabrikation entstehenden Rotschlämme*. Der beim Bayernaufschluß von Bauxit anfallende Rotschlamm besteht im allgemeinen aus Fe₂O₃·2H₂O in der ursprünglichen Form, NaHTiO₃ vom Aufschluß des Ilmenits, FeO oder ein Hydrat davon vom Aufschluß des Ilmenits, SiO₂ aus ursprünglichem Quarzsand, Al₂O₃·Na₂O·3SiO₂·9H₂O

und reinem $\text{Al}(\text{OH})_3$. Der Rotschlamm wird als Reinigungsmasse für Leuchtgas verwendet. Wird er mit Soda niedergeschmolzen, so kann man daraus $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ herstellen, nebenbei läßt sich der dabei erhaltene sekundäre Rotschlamm entweder auch zur Gasreinigung oder als Polierrot, Farbpulver u. dgl. verwenden. Von Wichtigkeit ist, daß sich die aus sekundärem Rotschlamm gewonnene Reinigungsmasse sehr gut für die H_2SO_4 -Gewinnung bezw. Verhüttung eignet. Wird in W. aufgeschlämmter Rotschlamm mit Al- oder Fe-Salz verrührt, so wird das freie Alkali in NaCl verwandelt, welches sich leicht auswaschen läßt. Ein derartig beh. Rotschlamm läßt sich nach Brikettierung oder Agglomeration sehr gut verhütten. (Metallbörse 13. 2075—77. 1923. Berlin.) FRANCKENSTEIN.

B. L. Kithil, Quellen und Marktverkehr des Radiums, Das billige Ra aus dem Belg. Kongo (Chincolobwe) macht die amerikan. Herst. unmöglich. (Engin. Mining. Journ.-Press 116. 457—59. 1923.) WILKE.

Henry Fowler, Nichteisenmetalle im Ingenieurwesen. Die Anwendung von Cu, Cu mit 0,35—0,5% As zwecks Verminderung der Erosion u. Oxydation an Lokomotivfeuerblechen, von Bronzen, Messing, Lagermetall, Al u. Al-Legierungen mit besonderer Betonung des Standpunkts des Eisenbahners werden kurz besprochen. (Metal Ind. [London] 23. 210—12. 240—41. 1923.) WILKE.

R. C. Reader, Wirkungen der Abkühlungsgeschwindigkeit auf Dichte und Zusammensetzung von Metallen und Legierungen. Bei reinen Metallen kann keine Veränderung der D. bei verschieden langer Abkühlung festgestellt werden, anders bei binären Legierungen, wo besonders zwischen Sand- u. Schalenguß bei langsamer Abkühlung deutliche Unterschiede entstehen. Die D. von 10% ig. Al-Cu u. 40% ig. Zn-Cu, die bei einer bestimmten Temp. erstarren, wird nur wenig beeinflußt, während die D. von 10% Sn-Cu, die in einem Temperaturintervall fest werden, beträchtlich schwankt, u. zwar je geringer die Abkühlungsgeschwindigkeit desto geringer ist die D. Schalenguß zeigte umgekehrte Seigerung (außen 10,53% Sn, innen 9,47%) bei der 10% ig. Sn-Cu-Legierung, während Sandguß prakt. homogen war. Umgekehrte Seigerung war bei den Legierungen, die bei einer konst. Temp. erstarren, wie 10% ig. Al-Cu u. 40% ig. Zn-Cu nicht festzustellen. Dementsprechend beeinflußt die Gußtemp. die umgekehrte Seigerung ebenfalls. Ein bei 1230° gegossener Schalenguß der Sn-Cu-Legierung war bis zu 0,93% Sn geseigert, während der bei 1050° gegossene nur eine Seigerung von 0,64% Sn hatte. (Metal Ind. [London] 23. 241—42. 1923.) WILKE.

A. H. Munday und C. C. Bissett, Die Wirkung kleiner Nickelmengen beim Lagermetall. Verschiedene Proben mit 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 u. 0,5% Ni, so daß der Ni + Sn-Gehalt 93%, Sb-3,5% u. Cu-3,5% betrug, wurden untersucht u. ihre mechan. Eigenschaften verglichen. Es scheint, daß das Zufügen von Ni in diesen Mengen zu Legierungen von obenstehender Zus., keine wesentlichen Vorteile verschafft, einige Eigenschaften werden sogar verschlechtert. (Engineering 116. 347—49. Metal Ind. [London] 23. 270—71. 1923. London.) WILKE.

Aluminium-Legierungen. Die Fließgrenze, absolute Festigkeit u. Bruchdehnung von den Legierungen mit 4,00% Cu, 2% Ni, 1,50% Mg, mit 3,00% Cu, 1% Mn u. mit 4% Cu sind vermerkt. (Foundry 51. Beilage 485—86. 1923.) WI.

R. E. Moore, Dauerfestigkeit von Duralumin, Elektronmetall und Manganbronze. Im Widerspruch zu den Ergebnissen von H. F. MOORE, der am Stahl u. anderen Fe-baltigen Materialien eine deutlich ausgeprägte Grenze der Dauerfestigkeit bei wechselseitiger Beanspruchung fand, konnte bei diesen 3 wichtigsten Leichtmetallen festgestellt werden, daß nach einer baldigen Dauerfestigkeitsgrenze ein weiteres Fallen ev. mit nochmaligem Knicken der Kurve eintritt, besonders deutlich bei einer Duraluminiumsorte. (Chem. Metallurg. Engineering 29. 53. 1923. Dayton [Ohio]) WILKE.

Francis W. Rowe, *Aluminiumbronze für Gußzwecke*. Zur Herst. von Gußstücken hat sich Al-Bronze nur wenig bewährt. Legierungen mit weniger als 7–8% Al sind wegen ihrer niedrigen Fließgrenze u. ihrer leichten Deformierbarkeit für Handelsguß nicht geeignet, bei Gehalten über 8% werden durch den β -Bestandteil die physikal. Eigenschaften günstig geändert. Um Gußstücke mit reiner β -Struktur zu erhalten, wendet man für Gußwanddicken bis zu 25 mm die gewöhnliche Legierung, bei größeren Wanddicken eine Legierung 7% Al, 3–9% Fe, Rest Cu an. Der günstige Einfluß des Fe (Grenze 7–8%) wird ausführlich dargelegt. Seigerungen sind nicht zu befürchten, dagegen ist bei Legierungen über 8% Al die Wrkg. des „Selbstanlassens“ störend. Die Gießtechnik der Legierung wird dann eingehend besprochen. (Metal Ind. [London] 23. 25–28. 1923.) WILKE.

Robert J. Anderson und Charles H. Eldridge, *Die Wirkung der Wärmebehandlung auf die Spannungsauslösung im Bronze-guß*. Verss. an gegossenen Bronzeringen von der Zus. 87:7:5:1 Cu-Sn-Zn-Pb zeigten, daß 1-std. Erwärmen auf 550° prakt. genügt, um die Spannungen zu entfernen. Dieselbe Wrkg. kann man erzielen in kürzerer Zeit, aber durch höhere Temp. u. umgekehrt. Diese Behandlung ist mit gutem Erfolge an Gußstücken erprobt worden. Eingehende Messungen sind angegeben. (Metal Ind. [London] 23. 186–88. 265–66. 1923. Bureau of Mines.) WILKE.

E. A. Bolton, *Die Ursache der roten Flecke auf Messingblechen*. Auf den fertigen Blechen erscheinen meistens rote Flecke von verschiedener Gestalt u. Größe unmittelbar nach dem Ätzen. Die verschiedenen Theorien werden experimentell wie auch aus Erfahrungen in der Praxis untersucht u. kritisiert. Vf. kommt dabei zu folgenden Ergebnissen: Der B. der Flecken geht eine vorübergehende B. einer Cu-reichen Schicht auf der Messingoberfläche u. Oxydierung derselben, bevor die Zn-Diffusion eintritt, voraus u. das so gebildete CuO u. Cu₂O reagiert mit der ätzenden Säure unter Niederschlagung eines Cu-Häutchens, was durch Verss. bewiesen werden konnte. Allgemein bewirkt ein schnelles Fortschaffen des Zn durch chem. Angriffe oder Verflüchtigung ein stärkeres Auftreten der Flecke. In der Praxis ist als Hauptursache dieser Erscheinung das Inberührungkommen der h. Flammen u. Gase mit dem Metall während des Anlassens festgestellt worden. Weitere wichtige Ursachen sind der Einfluß von Salz u. Säure, die durch das unvollständige Abwaschen der Bleche nach dem Ätzen, auf dem Metall zurückgeblieben sind, der Gebrauch von unreinem Walzöl, die Gegenwart von freiem Fe während des Anlassens oder Ätzens, großer SO₂-Gehalt in den Ofengasen u. das Spritzen von W. auf das rotglühende Metall. Weiter konnte noch festgestellt werden, daß die roten Flecke durch kurzes Anlassen auf 600–650° in neutralem Gase verschwinden. Die beste ökonom. Methode scheint zu sein, daß man zuerst die gewöhnlichen Ätzslg. anwendet u. in einer Schlußoperation die Flecke entfernt, sei es durch obiges Anlassen oder durch eine Ätzslg. mit etwas Bichromat, Permanganat oder H₂O₂. (Metal Ind. [London] 23. 213–16. 1923.) WILKE.

A. H. Munday, C. C. Bissett und J. Cartland, *Weißmetalle. Schluß*. (Metal Ind. [New York] 21. 241. 1923. — C. 1923. II. 136.) WILKE.

H. J. Coe, *Das Verhalten der Metalle unter Druck*. Werden die Dimensionsunterschiede des Untersuchungszyllinders pro Einheit der anwachsenden Last u. die Belastung in einem Diagramm dargestellt, so gibt es bei Sn, Pb, Zn, Al, Ag, Cu, nicht gleichförmige Kurven während des halbplast. u. plast. Intervalls, sondern einen Knick, der bei einigen Metallen deutlicher, bei andern weniger ausgeprägt ist. Mit Ausnahme von Fe u. Ni, die keine Unregelmäßigkeiten in ihren Plastizitätskurven zeigten, konnten 3 Arten von Kurven festgestellt werden: Die Sn-Kurve mit einer deutlichen Spitze, die Kurve von gewalztem u. angelassenem Al, die an Stelle der Spitze einen genau abgegrenzten Knick aufweist, u. die Kurve vom langsam ab-

gekühltem Cu, in der der Knick nicht ordentlich in Erscheinung tritt. Beim Sn tritt mit 1016 kg Belastung plast. Deformation ein, die Belastung entspricht dem Knick in der Kurve. Mit Ausnahme von Sn u. Pb werden die Metalle nicht richtig plast. innerhalb der bei den Verss. angewandten Belastungen. Auffällig ist die gute Übereinstimmung der Werte für die maximale Zuglast u. für die Kräfte, die krit. Plastizität geben, berechnet auf den vergrößerten Querschnitt der Zylinder (Ausnahme Gußzink). (Metal Ind. [London] 23. 245—47. Engineering 116. 349—51. 1923. Swansea.)

WILKE.

Douglas H. Ingall, *Die Zugfestigkeit als eine Funktion der Temperatur und der Kaltbearbeitung*. Die Verss. blieben auf Cu beschränkt, u. zwar wurden 5 Sorten untersucht, eine angelassene u. 4 verschieden gewalzte mit 25, 40, 50 u. 75% Querschnittsverminderung. Dabei ergab sich, daß die Zugfestigkeit des Cu bis 350° eine lineare Funktion von Temp. u. Kaltbearbeitung ist entsprechend der Gleichung: $y = a + bx$, wo y die Zugfestigkeit, x die Temp. u. a. u. b Konstanten sind. a gibt ein relatives Maß für die Härtungsmöglichkeit des Materials durch Kaltbearbeitung u. b für das Anlassen oder Enthärten mittels Temp.-Erhöhungen. Alle Materialien hatten bei 350° einen krit. Punkt. Über 350° ist die Zugfestigkeit des Cu eine Funktion der Temp. u. der Kaltbearbeitung bis zu 50% Verringerung entsprechend $xy^n = k$, wo n u. k Konstanten darstellen. Vf. glaubt, daß die krit. Temp. von 350° mit der Rekrystallisationstemp. des Materials zusammenfällt. Der Metallbruch bei höheren Temp. ist interkrytalliner Art, während er bei gewöhnlicher Temp. meistens sowohl durch die Körner wie längs der Korngrenzen geht. (Metal Ind. [London] 23. 271—74. 1923.)

WILKE.

T. B. L. Cain, *Der Einfluß der Gießtemperatur auf die Eigenschaften der Metalle*. Vf. zeigt, daß bei der Legierung 55,5% Cu, 28,5% Zn u. 15% Ni die Gußtemp. von 1180° die beste ist. (Metal Ind. [London] 23. 165—66. 1923.)

WILKE.

Charles Vickers, *Das Gießen von Messing und Bronze*. Die Oxydationswrkg. von Cu, das CO als Schutzmittel gegen Oxydation des Metalles, das Zn als wirksames Desoxydationsmittel, sowie die Bedeutung des O u. der Oxyde als Verunreinigung werden besprochen. (Foundry 51. 578—81. 627—30. 1923.)

WILKE.

Die Bestimmung der *Gasdurchlässigkeit von Kernsand*. Eine Apparatur, die mittels Luftdruck durch Sand von genau festgestelltem Feuchtigkeitsgehalt die Anzahl ccm Luft, die durch den Sand gehen, die Höhe u. den Querschnitt der Sandsäule u. den Druck zu bestimmen gestattet u. damit die Durchlässigkeit ergibt. (Foundry 51. 587—88. Metal Ind. [London]. 23. 268—69. 1923.)

WILKE.

R. F. Harrington, M. L. Mac Comb u. M. A. Hosmer, *Sanduntersuchungen mit der Doty-Maschine*. Die Doty-Methode ist ausgezeichnet für Vergleichsarbeiten, wenn sie normalisiert wird. Die Feuchtigkeit spielt eine bedeutende Rolle bei solchen Vergleichen u. darf nicht vergessen werden. Bei einem Feuchtigkeitsgehalt unter 6% ist ein merkbarer Unterschied in der Festigkeit des Sandes, wenn er getrocknet u. wieder zum ursprünglichen Gehalt angefeuchtet oder wenn seine ursprüngliche Feuchtigkeit behalten hat. Trocknen u. Anfeuchten vergrößern die Sandfestigkeit, wenn die Feuchtigkeit unter 6% war, über 6% wird dieser Vorteil durch die überschüssige Feuchtigkeit aufgehoben. Sind alle anderen Faktoren konstant, so schwankt die Festigkeit mit der Korngröße. (Foundry 51. 606—10. 1923.)

WILKE.

O. Bauer und H. Arndt, *Beitrag zur „umgekehrten Blockseigerung“*. (Mitt. Materialprüfungs-Amt Berlin-Dahlen 40. 315—17. 1922. — C. 1923. IV. 827.)

WILKE.

A. Eyles, *Das autogene Schweißen von Aluminium und Aluminiumlegierungen*. Die Durchführung der Schweißung, die sehr schwierig ist, wird beschrieben. Es ist empfehlenswert, den Schweißstab in das Flußmittel einzutauchen, das als dünner Überzug auf dem Stabe haften bleibt. Durch das allmähliche Abschmelzen des

Stabes wird der Schweißstelle gerade die notwendige Menge Paste zugeführt. Der Schweißstab muß dieselbe Zus. wie die zu schweißenden Stücke haben, sein Durchmesser schwankt in der Regel zwischen 2,4 u. 6,3 mm. In Ermangelung eines Stabes kann auch ein Streifen Al-Blech benutzt werden. Ein Zuschärfen der Kanten ist bei Blechen unter 3 mm Stärke nicht erforderlich. Besonders wichtig ist das Vorwärmen u. Anlassen des Materials, dabei darf die Temp. von 450—500° nicht überschritten werden, weil das Material brüchig u. deformiert wird. Durch das Anlassen werden auch die anhaftenden Fett- u. Ölteilchen entfernt. Bei der Schweißung empfiehlt es sich, mit geringem C₂H₂-Überschuß zu arbeiten, doch darf dann der leuchtende Mantel der Flamme auf das Al nicht auftreffen. Größere Gußstücke können auch ohne Flußmittel geschweißt werden, indem die Oxidhaut durch Röhren mit einem Fe-Stab zerstört wird; der Stab darf sich hierbei nicht zu stark erhitzen. (Metal Ind. [London]. 23. 2—3. 1923.)

WILKE.

Elmer H. Woodmansee, *Eine Beschreibung einer Reinigungsmethode für größere Mengen Material vor dem Vernickeln*. Die Reinigung, von der prakt. Betriebsangaben gemacht sind, ist kurz folgendermaßen: Das Material kommt nacheinander 5—10 Min. in ein Weichbad, 30 Sek. in den 1. elektr. Reiniger mit derselben Stromrichtung wie beim Vernickeln, hierauf wird es gespült im k. W., kommt in eine 5%ig. HF-Lsg. mit rund 2% HCl, wieder in k. W., wird ausgekocht, in den 2. elektr. Reiniger mit entgegengesetztem Strom gehängt, in k. W., dann in eine 20%ig. HF-Lsg., wieder in k. W. u. nun direkt ins Nickelbad. Diese Operation werden sehr schnell u. meistens gleichlange ausgeführt. 2 Betriebsanordnungen sind beigegeben. (Metal Ind. [New York]. 21. 232—33. Metal Ind. [London]. 22. 671—72. 1923.)

WILKE.

Wm. H. Parry, *Horizontale gegen vertikale Kessel zum Heißverzinken*. Die Schwierigkeiten, die lange Gegenstände wie Gasrohre beim Verzinken verursachen werden leicht überwunden, wenn eine lotrechte Kesselart benutzt wird. In Boston sind gute Erfolge damit erzielt worden. (Metal Ind. [New York] 21. 236—37. Metal Ind. [London] 23. 1. 1923.)

WILKE.

J. Dickson Hannah und E. L. Rhead, *Krystallisationswirkungen auf Zinkblech*. Die Wirkg. wurden untersucht, die zur B. der großen glänzenden Krystalle auf der Oberfläche von verzinktem Fe u. Stahl führen. Die Krystalle sind bald groß u. wohlbegrenzt u. lassen deutlich einzelne Bestandteile erkennen, während es bisweilen unmöglich ist, große Krystalle zu erhalten. Entsprechend ihrem Aussehen dem unbewaffneten Auge gegenüber kann man 3 Bestandteile an den großen Krystallen erkennen: α) Krystalle von glänzendem Aussehen, β) von stumpfem u. grauem Aussehen, γ) solche, die innerhalb ihrer Grenzen die Eigenschaften von α u. β zeigen. Verss. mit reinem Zn, sowie unter Zusatz von Sn oder Al gaben beim Verzinken von verschiedenartigen Blechen keine großen Krystalle, nur ein Zusatz von Pb u. in geringerem Maße von Sb vermag bei einer besonders günstigen Temp., die ungefähr 30° über dem F. vom Zn liegt, die großen glänzenden Krystalle zu bilden, die Qualität des Bleches ist dabei vollkommen gleichgültig. Bei Korrosionsverss. an handelsüblichen Zn-Blechen in verd. HCl löste sich der β - vor dem α -Bestandteil auf. Aus dieser u. ähnlichen Erscheinungen ergab sich, daß die beiden Bestandteile α u. β chem. grundverschieden sind, der eine unter Betrachtung des Zn-Pb-Systems sich von der Zn-reichen, der andere von der Pb-reichen Lsg. ableitet. Vff. nehmen an, daß die Trennung der beiden Phasen auf der Blechoberfläche unmittelbar nach dem Herausnehmen aus dem Bade stattfindet. Auch die Lage des Bleches für die Ausbildung der Krystalle ist beim Festwerden des Überzuges von Bedeutung, so konnten bei einem horizontal gehaltenem Bleche auf der oberen Fläche bedeutend größere Krystalle sich bilden als auf der unteren. (Metal Ind. [London] 23. 217—20. 1923.)

WILKE.

E. F. Collins, *Gläserne Emaillierung mittels elektrischer Ofens*. Die großen Vorteile, die das Aufbrennen der Emaille mittels des elektr. Widerstandsofens bieten, werden beschrieben. (Metal Ind. [New York] 21. 251—53. 1923.) WILKE.

J. L. Mc K. Yardley, *Das gläserne Emaillieren im elektrischen Ofen*. Die Feuerungsmethoden sind für die Kosten des Betriebes von großer Bedeutung. Die verschiedenen Ofentypen werden besprochen hinsichtlich ihrer Entw. u. des Arbeitens, sowie Kosten von einigen neuen Einrichtungen angegeben. (Chem. Metallurg. Engineering 29. 55—58. 1923. East Pittsburg [Pa.]) WILKE.

M. E. Manson, *Verwendung von Betonit in Emailen*. Die vorliegenden Verss. Betonit statt Ton zur Suspension von Emailen zu verwenden, wurden für trockene Grundemailen im Betriebe der Rundle Manufacturing Co. für feuchte Grund- u. Überemailen im Betriebe der A. J. LINDEMANN-HOVERSON-Company ausgeführt. *Trockenprozeß von Grundemaille*. Die bisher gebrauchte Emaille enthielt auf 100 Teile Fritte 2 g Borax, 5 g Ton u. 120 Teile Wasser. Bei Verwendung von Betonit muß mehr W. angewandt werden, bei obiger Emaille 230 Teile, da sonst die Konsistenz zu groß wird; wurde dagegen der Zusatz von Betonit eingeschränkt, so wurden für je 3,2 u. 1 Teil Zusatz 160, 145, 135 Teile W. nötig, so daß also eine Emaille mit 1 Teil Betonit u. 135 Teile W. etwa die Konz. der mit Ton hergestellten hatte. *Nasse Emaille auf Stahl*. Eine Emaille, in der 5% Ton durch 1¼% Betonit ersetzt war, hatte bezüglich Viscosität u. Haltbarkeit beim Stehen genügende Eigenschaften; während aber die Tonemaille nur einen Augenblick auf der Ware fl. blieb u. sich dann „setzte“, blieb die mit Betonit hergestellte Ware dauernd fl., anscheinend weil sie zu langsam trocknete. Ferner zeigte sich, daß eine zu dünn geratene Emaille kaum wieder zu verdicken war, was bei Tonemaille nach eintägigem Stehen durch Abtrocknen erreicht wurde. Schließlich wurden mit einem Gemisch von 2½ Teilen Ton u. ¼ Teile Betonit befriedigende Ergebnisse erhalten. Es wurde erwartet, daß wegen des geringeren prozentualen Gehalts an nicht gefritteten Stoffen der Glanz der mit Betonit erhaltenen Emailen besser sein würde als der mit Ton erhaltenen. Die Ergebnisse fielen jedoch teils gleich teils schlechter wie die mit Ton erhaltenen aus. (Journ. Amer. Ceram. Soc. 6. 790—93. 1923) MARCKWALD.

B. Haas, *Über Verkupferungen von Zinkblechen und von aus diesen hergestellten Fabrikaten*. Die bisherige Verkupferung nach dem Einreibeverf. ist unvorteilhaft wegen Zeit- u. Materialverschwendung. Die Fabrikate müssen erst entfettet (Soda, Wasserglas, Seife), gespült, in einem Säurebade gebeizt u. wiederum gespült werden. Die Verkupferung kann dann in verd. Ammon-Kupfersulfatlsgg. nach dem Tauchverf. vor sich gehen. (Metall 1923. 81—82. 1923.) WILKE.

A. H. Munday und **John Cartland**, *Stereotypenherstellung*. Die Herst. wird vom metallurg. Standpunkt aus betrachtet. Die Zus. schwankt zwischen 5—10% Sn, 15—19% Sb, der Rest ist Pb. Bisweilen wird etwas Cu zugesetzt. Die Gußtemp. (265—305°) u. das Gießen sind sehr wichtig, um eine Legierung mit allen gewünschten Eigenschaften zu erhalten. (Metal Ind. [London] 23. 243—44. 1923.) WILKE.

A. W. Allen, *Grundlagen der Amalgamation*. Eine gedrängte, aber umfassende Übersicht für die Praxis mit einer kurzen Beschreibung der verschiedenen Verff. (Engin. Mining Journ.-Press. 116. 275—80. 1923. San Francisco.) WILKE.

Ulik R. Evans, *Der elektrochemische Charakter der Korrosion*. Vf. steht auf dem Standpunkte, daß es nur in dem Falle des Nachweises des Fehlens jeglicher elektrochem. Vorgänge bei niedrigen Temp. erlaubt wäre, Theorien heranzuziehen, die chem. Korrosion zur Grundlage annehmen. Es gibt 2 Arten elektrochem. Korrosion, die erste, die charakterist. ist für die aktiveren Metalle, läßt H₂ entstehen, dessen Menge von der Anwesenheit von Verunreinigungen abhängt, die zweite ruht auf der Diffusion des O₂ zur metall. Oberfläche. Die Korrosion ist in diesem

Falle langsamer. Ein Beispiel hierzu wäre die Metallkorrosion in einer KCl-Lsg. (Metal Ind. [London] 23. 248—49. 1923.) WILKE.

E. Maaß und E. Liebreich, *Beiträge zur Kenntnis der Korrosion an Kondensatorrohren*. Es wurde festgestellt, daß die Ziehriefen bei der Korrosion von entscheidendem Einfluß sind. Die hervortretenden „scheinbaren Entzinkungen“ werden längs der Riefen durch die starke B. von Cu_2Cl_2 -Kryställchen verursacht, sowie durch die größere Konz. des Chlorürs in den Riefen. Auch schwache vagabundierende Ströme in der Größenordnung von einigen Milliampere auf 1 qdm bewirken in künstlichem Meerwasser dieselbe Wrkg. Vorschläge für die Behandlung der Oberfläche wie zur Herst. eines zinkreicheren Messings zwecks Korrosionsverminderung werden gemacht. (Ztschr. f. Metallkunde 15. 245—50. 1923. Chem.-Techn. Reichsanstalt, Berlin.) WILKE.

Hallet Rice Robbins, Manchester, V. St. A., *Erzkonzentration*. Die Erzkonzentration erfolgt nach dem Schaumschwimmverf., indem der mit emulgiertem oder gel. Öl gemischte Erzbrei der Einw. fein verteilter Luftblasen unterworfen wird. Hierbei wird der Brei in stetiger kreisläufiger Bewegung gehalten u. zugleich in verschiedener Höhe gerührt. Als Behälter dient ein zylindr. Gefäß, in dessen Mitte ein drehbares Rohr von der Oberfläche bis nahe zum Boden reicht. Im Innern dieses Rohrs befindet sich ein engeres Rohr, durch das ein langsamer Luftstrom geleitet wird, der in dem weiteren Rohr aufsteigt u. den Erzbrei mitreißt. Letzterer fließt vom oberen Ende des weiteren Rohrs auf 2 langsam bewegte Flügel, von deren Boden kurze Röhren abgehen, u. durch diese in den zylindr. Behälter zurück. Am unteren Ende des weiteren Rohrs sind schräg verlaufende Rührarme angeordnet, etwas oberhalb dieser Rührarme rostartig gestaltete Rohrsysteme, welche mit besonderen Luftleitungen verbunden sind u. die zur Erzeugung des Schaums erforderlichen feinen Luftblasen dem Erzbrei zuführen. Zur Regelung des Flüssigkeitsstandes dient ein an der Außenseite des Behälters angebrachtes drehbares Rohr. (A. P. 1398394 vom 21/10. 1919, ausg. 29/11. 1921.) KÜHLING.

Gustaf Axel Hellstrand, Butte, Mont., *Erzanreicherung*. ZnS u. ein oder mehrere andere Metallsulfide enthaltende Erzbreie werden unter Zusatz eines l. Sulfids dem Schaumschwimmverf. unterworfen, wobei das zugefügte l. Sulfid das Schwimmen des ZnS weitgehend verhindert. (A. P. 1469042 vom 22/6. 1922, ausg. 25/9. 1923.) KÜHLING.

Urlyn C. Tainton, Kellogg, Idaho, *Behandlung komplexer Erze*. Die Erzmasse wird nach dem Rösten in zwei Teile zerlegt, von denen der eine die schwerer l., der andere die li. Verbb. enthält. Man extrahiert dann den ersteren mit einer starken Säure u. benutzt die erhaltene Lsg. nach geeigneter Verdünnung zum Auslaugen des zweiten Teiles. (A. P. 1467516 vom 13/10. 1919, ausg. 11/9. 1923.) OE.

Minerals Separation Limited, London, *Veredelung der Schaumbildemittel zur Ausübung des Schaumschwimmverfahrens*, 1. dad. gek., daß das rohe Schäummittel, z. B. ein Öl, unter Erwärmung (etwa 88 bis 350°) mit Schwefel behandelt wird. — 2. dad. gek., daß das Schäummittel mit dem Schwefel einer Dest., gegebenenfalls unter Wiederaufführung der kondensierten Destillate unterworfen wird. — Die Erzeugnisse wirken sogar in geringerer Menge besser als die (nicht mit Schwefel behandelten) Ausgangstoffe. (D. R. P. 383766 Kl. 1a vom 7/7. 1920, ausg. 18/10. 1923. A. Prior. 28/1. 1916.) KÜHLING.

Allmänna Ingeniörsbyran H. G. Torulf, Stockholm, *Sintern von feinkörnigen Erzen u. dgl.* mit eingemengtem Brennstoff, der durch einen abwärts gehenden Luftstrom verbrannt wird, dad. gek., daß der Zusatz von Brennstoff u. die Beschickung derart ausgeführt werden, daß Erzsichten mit verschiedenem Brennstoffgehalt übereinander angebracht werden, derart, daß die oberste Erzsicht den größten

Brennstoffgehalt u. die unterste Erzsicht den kleinsten oder gar keinen Brennstoffgehalt aufweist. — Es wird bei großer Ersparnis an Brennstoff eine Red. u. Schmelzung in den unteren Schichten vermieden. (D. R. P. 384372 Kl. 18a vom 14/6 1922, ausg. 29/10 1923. Schwed. Prior. 8/2. 1922.) OELKER.

Jules Hector Hirt, El Paso, Tex., übert. an: Alvarado Mining and Milling Company, New York, *Chlorieren von Erzen*. Eine Charge des Erzes wird unter solchen Bedingungen der Einw. chlorierend wirkender Dämpfe unterworfen, daß die Ggw. einer kühleren Erzsicht oberhalb der Rk.-Zone gesichert ist, wodurch eine Oxydation der Dämpfe u. das Entweichen flüchtiger Metallchloride, die sich an der kühleren Erzsicht kondensieren, verhindert wird. (A. P. 1467037 vom 10/1. 1920, ausg. 4/9. 1923.) OELKER.

Emil Bruce Pratt, East Cleveland, Ohio, *Verfahren zur Reduktion von Metalloxyden*. Metalloxyde (Fe-Erze usw.) werden, gemischt mit KW-stoffen, im elektr. Ofen erhitzt, bis die Oxyde zu Metallen reduziert sind. (A. P. 1459187 vom 2/11. 1920, ausg. 19/6 1923.) KAUSCH.

Richard D. Jordan, High Bridge, übert. an: Taylor-Wharton Iron and Steel Co., High Bridge, N. Y., *Schmelzen von Ferromangan*. Um die Verluste an Ferromangan beim Schmelzen desselben im Kupolofen zu verringern, wird das Schmelzen unter Bedingungen ausgeführt, welche eine geringe Schlackenmenge ergeben, wobei zu deren B. ein Material, einschließlich Kalkstein, von hoher, vorher bestimmter Reinheit verwendet wird. (A. P. 1467546 vom 2/6. 1922, ausg. 11/9. 1923.) OELKER.

Linus Porter Burrows, Erie, Pa., *Herstellung von schmiedbarem Stahl*. Der durch Zusatz von Nickelerzen zu einer Charge kleiner Metallstücke erhaltene Stahl läßt sich nach dem Erhitzen (2200° F.) u. Abschrecken in W. ohne weitere Behandlung zu Schneidwerkzeugen verarbeiten. (A. P. 1459570 vom 7/8. 1915, ausg. 19/6. 1923.) KAUSCH.

John H. Hall, Heigh Bridge, N. J., übert. an: Taylor-Wharton Iron and Steel Co., High Bridge, *Herstellung von Kugeln*. Die Kugeln werden aus Mn-Stahl gegossen, u. zwar bei einer Temp., welche dicht unter dem E. der Schmelze liegt. Hierauf erhitzt man sie schnell auf eine Temp. von etwa 1660° u. bringt sie in ein Lösbad. (A. P. 1467542 vom 5/6. 1922, ausg. 11/9. 1923.) OELKER.

Karl Albert Caspersson, Avesta, Schweden, *Eisenlegierungen*. (Dän. P. 31289 vom 16/12. 1920, ausg. 12/2. 1923. Schwed. Priorr. vom 17/5., 16/6. u. 23/7. 1919. — C. 1921. IV. 1006.) OELKER.

Frederic A. Eustis, Milton, und Donald Belcher, Boston, Mass., übert. an: Eustis und Charles Page Perin, New York, *Gewinnung von Eisen und Zink aus sulfidischen Erzen und Trennung der beiden Metalle*. Die Erze werden mit einem geeigneten Lösungsm. behandelt, worauf die Lsg. der Elektrolyse unterworfen wird. Dabei schlägt sich ein Gemisch von Fe u. Zn auf der Kathode nieder. Dieses wird auf eine oberhalb der Verflüchtigungstemp. des Zn liegende Temp. erhitzt, wobei reines Fe zurückbleibt. — Die Zn-Dämpfe werden gesondert aufgefangen. (A. P. 1466793 vom 29/9. 1922, ausg. 4/9. 1923.) OELKER.

Filip Tharaldsen, Christiania (Norwegen), *Herstellung von flüchtigen Metallen durch Destillation*. (Schwz. P. 99327 vom 3/1. 1922, ausg. 16/5. 1923. — C. 1923. IV. 416.) OELKER.

Filip Tharaldsen, Christiania, *Gewinnung von flüchtigen Metallen bei deren Herstellung*. (Schwz. P. 99328 vom 9/5. 1922, ausg. 16/6. 1923. — C. 1923. IV. 454.) OELKER.

Henry Livingstone Sulman, Thomas James Taplin, Walter George Perkins und Hugh Fitzalis Kirkpatrick Picard, London, übert. an: Harold Wade,

London, *Behandlung von Kupferoxydverbindungen enthaltenden Erzen.* (Can. P. 229217 vom 2/9. 1922, ausg. 27/2. 1923. — C. 1923. IV. 287.) OELKER.

Richard Edgar Pearson, London und Eustace Neville Craig, Ham Common, Engl., übert. an: Metal Patents Limited, London, *Behandlung Chrom enthaltender Materialien.* (A. P. 1462421 vom 1/6. 1922, ausg. 17/7. 1923. — C. 1923. II. 138.) KAUSCH.

Bethune Glass Klugh, Anniston, Ala., übert. an: Southern Manganese Corporation, Anniston, *Vorbereitung von Manganerzen für den Schmelzprozeß.* Die zerkleinerten Mangancarbonaterze werden mit einem Verkokungsmaterial vermischt u. auf eine Temp. erhitzt, welche in der Nähe der Rotglühhitze liegt, um CO₂ u. sonstige flüchtige Bestandteile auszutreiben. — Es wird eine homogene, für den Schmelzprozeß geeignete M. erhalten. (A. P. 1467797 vom 7/6. 1918, ausg. 11/9. 1923.) OELKER.

Hugh S. Cooper, Cleveland, Ohio, übert. an: Kemet Laboratories Company Inc., New York, *Legierung aus Nickel, Aluminium und Silicium.* Der Gehalt an Al oder Si darf nicht weniger als 3 u. nicht mehr als 12% betragen. (A. P. 1461178 vom 26/8. 1918, ausg. 10/7. 1923.) KAUSCH.

Arnold Schroetter, New York, übert. an: American White Gold Manufacturing Company Inc., New York, *Legierung, welche als Zwischenlegierung bei der Herst. von Weißmetall dient u. 95% Ni, 2½% Au u. außerdem Zn, Mg u. Sb enthält, deren Gesamtmenge weniger als 2% betragen soll.* (A. P. 1468407 vom 16/10. 1919, ausg. 18/9. 1923.) OELKER.

Louis Duparc, Genf, *Legierung.* Eine harte hämmerbare Legierung, welche gegen Säuren u. schm. Bisulfat sowie gegen Hitze beständig ist u. von Königsw. weniger angegriffen wird als Pt, wird durch Zusammenschmelzen von Pt mit 1—5% Ta erhalten. (Schwz. P. 99988 vom 27/6. 1922, ausg. 1/8. 1923.) KÜHL.

Aluminium Company of America, Pittsburgh, V. St. A., *Aluminiumlegierungen.* (Schwz. PP. 99989 u. 99990 vom 24/11. 1921, ausg. 16/7. 1923. A. Prior. 27/11. 1920. — C. 1923. II. 332.) KÜHLING.

Aladar Pacz, Cleveland Heights, Ohio, *Aluminium-Siliciumlegierungen.* (Dän. P. 31101 vom 21/1. 1921, ausg. 8/1. 1923. A. Prior. 13/2. 1920. — C. 1923. II. 1114.) OELKER.

Otto Reißmann, Großbröhrsdorf i. Sa., *Nichtrostende, hitzebeständige Eisen-Aluminium-Nickel-Legierung*, gek. d. einen Gehalt von ungefähr 10% Al u. ungefähr 5% Ni. — Die Legierung zeichnet sich durch leichte Bearbeitungsfähigkeit aus. (D. R. P. 383892 Kl. 18 b vom 23/7. 1921, ausg. 20/10. 1923.) OELKER.

Harry Nusbaum und Joseph Nusbaum, übert. an: P. E. Sharpless Company, Philadelphia, Pennsylvania, *Überziehen von Metallfolien mit Paraffin.* Man schmilzt Paraffin, Mineralöl, gereinigtes Harz u. Bienenwachs u. taucht die Folien ein, der Überzug ist geruchlos, durchscheinend u. widerstandsfähig gegen Feuchtigkeit u. Luft. (A. P. 1466380 vom 31/3. 1921, ausg. 28/8. 1923.) FRANZ.

Earle E. Schumacher, East Orange, N. J., übert. an: Western Electric Co., Inc., New York, *Herstellung von Überzügen auf Metallen.* Die Metalle bzw. Metallgegenstände werden in ein Schmelzbad eines Erdalkalihydroxyds eingetaucht. (A. P. 1467388 vom 19/3. 1920, ausg. 11/9. 1923.) OELKER.

Christian Bergh Backer, *Herstellung eines schützenden Überzugs auf Gegenständen aus Magnesium.* (Dän. P. 31770 vom 21/11. 1921, ausg. 28/5. 1923. Norw. Prior. 4/1. 1921. — C. 1923. II. 333.) OELKER.

James E. Campbell und James L. Reynolds, Scottdale, Pa., *Schweißmittel* bestehend aus einer Mischung von 5—10% Fe₂O₃, 15—30% schwarzem MnO₂, 80—60% Borax. (A. P. 1460476 vom 7/10. 1921, ausg. 3/7. 1923.) KAUSCH.

Otto Vogel, Düsseldorf-Oberkassel, *Beisbad für Eisen und Stahl*. (A. P. 1460395 vom 27/8. 1921, ausg. 3/7. 1923. — C. 1922. II. 1079.) KAUSCH.

Württembergische Metallwarenfabrik, Geislingen-Steige, *Gleichzeitige Erzielung verschieden starker galvanischer Metallniederschläge* auf demselben Gegenstande, 1. dad. gek., daß die Gegenstände im Elektrolyten in geschlossene Zellen aus elektr. isolierenden Stoffen gehängt werden, die nur da mit entsprechenden Öffnungen für ungehinderten Stromdurchgang versehen sind, wo eine Verstärkung des galvan. Nd. gewünscht wird. — 2. dad. gek., daß die Gegenstände im Elektrolyten in oben offene Zellen aus elektr. isolierenden Stoffen gehängt werden, deren oberer Rand aus der Elektrolytlf. hervorragt. — Es ist möglich, in einem Arbeitsgang eine vier- bis sechsfache Verstärkung je nach der Anordnung der Öffnungen der Leitfähigkeit des Elektrolyten zu erzielen. (D. R. P. 384285 Kl. 48a vom 19/7. 1922, ausg. 26/10. 1923.) OELKER.

Rodolphe Pechkranz, Genf, *Herstellung dünner, fein gelochter Metallkörper*. (Dän. P. 31352 vom 26/3. 1921, ausg. 26/2. 1923. Schwz. Priorr. vom 12/6. 1919 u. 6/2. u. 28/12. 1920. — C. 1923. II. 906 u. 1922. II. 312.) OELKER.

Henri Terrisse und Marcel Levy, Genf, Schweiz, *Herstellung von Gegenständen aus säurebeständigen Eisensiliciumlegierungen* nach Pat. 331864 (C. 1921. II. 554) u. Zusatzpat. 374149 (C. 1923. IV. 288), 1. dad. gek., daß man die Fe-Si-Legierung zunächst einmal oder mehrmals in Barren gießt, diese von neuem schm. u. dann erst in die Formen gießt. — 2. dad. gek., daß man die gegossenen Gegenstände nachträglich auf eine Temp. von 200–800° u. darüber erhitzt. — Die Legierungen werden säurebeständiger, homogener u. widerstandsfähiger gegen plötzlichen Temperaturwechsel. (D. R. P. 383893 Kl. 18b vom 17/8. 1921, ausg. 19/10. 1923. Zus. zu D. R. P. 331864; C. 1921. II. 554.) OELKER.

Herman G. C. Thofehn, Roselle Park, N. Y., und Donald H. Mc Lean, *Metallurgisches Verfahren*. Man führt in geschmolzenes Metall, während man es in das Schöpfgefäß gießt, eine Legierung von Al u. Mg ein. (A. P. 1460830 vom 4/10. 1918, ausg. 3/7. 1923.) KAUSCH.

Philipp Elmer Kern, Chicago, Ill., übert. an: Western Electric Company, Inc., New York, *Schutzüberzug für Eisen und Stahl*, welcher aus einer Oxydschicht besteht, die sich aus einem schweren krystallin. Körper u. einer darüber liegenden weicheren u. glatten Schicht zusammensetzt. (A. P. 1467174 vom 1/4. 1921, ausg. 4/9. 1923.) OELKER.

X. Farben; Färberei; Druckerei.

Rudolf Auerbach, *Zur Kolloidchemie der Färbvorgänge*. Als Aussalzung von Farbstoffen werden alle Vorgänge bezeichnet, die in der Richtung molekulardispers-kolloid-grobdispers verlaufen. Lösungsmittelentziehung infolge Eigenhydratation des zugefügten Elektrolyten oder dessen Ionen scheint nicht dafür in Betracht zu kommen, da das so stark hydratisierte LiCl nicht stärker wirkt als NaCl. Alle techn. gebrauchten Farbstoffe bilden Lagg., deren Dispersitätsgrad zwischen molekularen u. kolloiden Dimensionen liegt. Für erstere kann die aussalzende Wrkg. der Ionen entweder beruhen auf Überschreitung des Löslichkeitsprod. durch gleichionige Salze oder durch B. eines w. l. Farbstoffsalzes. Bei den Kolloiden handelt es sich um Elektrolytkoagulation. Zur Best. des Dispersitätsgrades der in W. gel. Farbstoffe dient wieder ihr Diffusionsvermögen in Gelatine-gallerte. Dabel wird aber nicht mehr die Stelle bestimmt, an welcher man die Färbung gerade noch erkennen kann, sondern diejenige, an welcher $\frac{1}{10}$ der Anfangskonz. des Farbstoffs herrscht. Alle Farbstoffe der Textilfärberei diffundieren. Die Farbstoffe der pflanzlichen Fasern (substantive, Indanthren) stehen näher an den kolloiden, diejenigen der tier. Faser (saure u. basische) näher an den molekularen

Dimensionen. Die in der Kälte aufziehenden substantiven Baumwollfarbstoffe sind bei gewöhnlicher Temp. höherdispers als die erst in der Wärme aufziehenden. (Kolloid-Ztschr. 33 262—64. 1923. Probstdeuben) LIESEGANG.

Eugene C. Bingham und Alfred G. Jacques, *Über Faktoren, welche die Plastizität von Farben beeinflussen.* (Vgl. BINGHAM, BRUCE u. WOLBACH, Journ. Franklin Inst. 195. 303; C. 1923. IV. 111.) Unterss. sollen stets mit Mischungen ausgeführt werden, welche mindestens 30 Stdn. alt sind, da sonst noch Veränderungen eintreten. Die Plastizität steht in direktem linearen Verhältnisse zur Konz., desgl. die Beweglichkeit. SiO_2 u. *Lithopon* haben bei gleicher Gewichtskonz. verschiedene Plastizität, bei gleicher Volumkonz. fallen die Werte fast zusammen. Die Beweglichkeit ist in hohem Maße abhängig von der Fl. des Mediums. Sie wird durch polare Kolloide, z. B. Al-Stearat, kaum beeinflusst. Während es fast unmöglich ist, Farbstoffe mit dem gleichen Erfolge wie mit Leinöl mit einem Mineralöl anzureichen, da die Plastizität sehr leidet, läßt sich für Untersuchungszwecke ein brauchbares Medium aus Mineralöl + 2% Ölsäure herstellen. Feuchtigkeit verschlechtert sehr die Plastizität. Oxydation u. Polymerisation des Mediums verschieben sehr die Versuchsbedingungen. (Ind. and Engin. Chem. 15. 1033—36. 1923. Easton [P. A.]) GRIMME.

Alfred Gillet und Fernand Glot, *Anwendungen der Antioxygene beim Färben. Die antioxygene Wirkung von Kupfersalzen erklärt die durch Kupfersalze verursachte Vergrößerung der Lichtbeständigkeit gewisser Farben auf der Faser.* Vff. suchen die in der Überschrift gegebene Ansicht durch Vergleichsproben zu beweisen. 5 mit Diaminblau 2B gefärbte Baumwollproben wurden wie folgt behandelt: Probe (1) nicht, (2) zu gleichen Teilen mit einer 10%ig. Lsg. von CuSO_4 u. einer gesätt. Lsg. von SO_2 , (3) mit einer Lsg. von CuSO_4 , (4) mit einer Lsg. von SO_2 , (5) mit einer 2%ig. Hydrochinonlsg. Nachdem von jeder Probe ein Teil 10 Tage lang belichtet war, zeigte sich folgendes: (1) hat stark gelitten, (3) u. (4) sind etwas besser, (2) ist praktisch unverändert u. besser als (5). Ein Vers. mit Diaminblau 3B verlief fast noch besser. Als Antioxygene wurden weiter angewandt: CuCN s bezw. ammoniakal. CuCl , jedoch mit geringerem Erfolge, als CuSO_4 + SO_2 . Weitere im gleichen Sinne verlaufene Verss. wurden mit Eosin u. Triphenylmethan angestellt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1894—95. 1923.) BOCK.

E. Ristenpart, *Über Gasechtheit von Färbungen.* IV. (Vgl. Textilber. üb. Wissensch., Ind. u. Handel 2. 213, 3. 27; C. 1921. IV. 423, 1922. II. 701; RISTENPART u. WIELAND, Textilber. üb. Wissensch., Ind. u. Handel 3. 397; C. 1923. II. 98.) Säure- u. alkalische Färbungen werden bei Berührung mit Säure- oder NH_3 -Gas verändert. Beim Herausnehmen aus der NH_3 -Atmosphäre kehrt die ursprüngliche Färbung zurück, was bei der sauren Verfärbung nicht der Fall ist. (Monatsschr. f. Textilind. 38. 223—24. 1923. Chemnitz.) SÜVERN.

G. Linck, *Über die weiße Schreibkreide.* Die weiße Schreibkreide ist charakterisiert durch zonenweise eingelagerte Feuersteinknollen. Von den Spongien kann die SiO_2 des Feuersteins nicht stammen; denn die Spongien sind als solche erhalten. Das Meerwasser enthielt SiO_2 -Sol. Es wäre möglich, daß die freien CaCO_3 -Teilchen, welche im Kreidemeer zu Boden sanken, sich mit einer Haut von SiO_2 -Gel umrindeten. Es zeigt sich aber auch, daß bei der Fällung von CaCO_3 aus Bicarbonat oder bei doppelter Umsetzung eine gegenseitige Adsorption des SiO_2 -Gels u. des CaCO_3 -Gels stattfindet. Tritt dann Entglassung ein, so reichert sich das SiO_2 -Gel im Zentrum der Sphärolithe an. Bei Umwandlung im Kalkspat liegt die SiO_2 zwischen den einzelnen Krystallindividuen. — Die Umwandlung der metastabilen Phase des CaCO_3 , z. B. des Aragonits in Kalkspat erfolgt unter Volumvermehrung. Bei der sächs. Kreide verblieb die SiO_2 darin, u. es bildete sich fester Kalkstein. Bei der weißen Schreibkreide muß eine Peptisation u. Abwanderung der SiO_2 , ein-

getreten sein. — Die Feuersteine treten auf entweder als Ausfüllung von Fossilien oder als den Schichten parallel liegende Bänder oder als gangförmige Spaltfüllungen oder in eigentümlichen bizarren Formen. Ihre Verteilung legt den Gedanken an eine rhythm. Diffusionsfällung nahe. Die SiO_2 ist demnach von oben nach unten gewandert. Dabei wurde sie entweder lokal anreichert, oder es stiegen ihr von unten Koagulationsmittel entgegen. (Kolloid-Ztschr. 33 274—75. 1923. Jena.) LIES.

Oskar Lecher, *Die Veralfarbe der Vereinigten Aluminiumwerke A.-G. Lautawerk*. Die Farbe wird beim Alkaliaufschluß des Bauxits ausgefällt. Infolge ihrer hohen Tonerde-Eisengehalte (Al_2O_3 40,58%, Fe_2O_3 20,77%) sind die Anstriche sehr wetterbeständig, ferner eignet sie sich durch Feblen von Säure als Rostschutzfarbe. Bei der Veredelung der Farbe abfallende Rückstände lassen sich zur Färbung von Flaschenglas, ferner zur Herst. eines wärmeundurchlässigen u. temperaturwiderstandsfähigen Spezialglases verwenden. (Chem.-Ztg. 47. 382. 1923. Kottbus, Lausitzer Industrielab.) SZEGÖ.

Ed. Justin-Mueller, *Nitrofarbstoffe aus Dioxynaphthalin*. Der unter den von MAYER (Chem.-Ztg. 47. 281; C. 1923. II. 1253) erwähnten neuen Farbstoffen befindliche braune Farbstoff aus Dioxynaphthalin ist keine Neuheit; solche Farbstoffe hat Vf. bereits vor etwa 29 Jahren dargestellt. (Chem.-Ztg. 47. 409. 1923.) RÜHLE.

Gilbert T. Morgan u. Frank Raymond Jones, *Azofarben aus Nitro- α -Naphthylaminen (1,5 und 1,8)*. Das 5-Nitro- u. das 8-Nitro- α -naphthylamin haben zur Herst. von Azofarben bisher keine Beachtung gefunden. Nach den Unterss. der Vf. sind aber beide Isomeren hierzu sowohl als Ausgangsstoffe, wie auch als Mittel- u. Endkomponenten zu gebrauchen. Die damit erhaltenen Farbtöne unterscheiden sich sehr wahrnehmbar von denen, die mit α -Naphthylamin erhalten werden. (Journ. Soc. Chem. Ind. 42. T. 341—43. 1923. Birmingham.) RÜHLE.

Fleckige Anstriche. Bei Besprechung ihrer Ursachen wird zunächst die Beschaffenheit des Untergrundes behandelt. (Farbe u. Lack 1923. 234.) SÜVERN.

A. Lauffs, *Tetralin, ein empfindliches Reagens auf den Mangangehalt weißer Mineralfarben*. (Vgl. ANDÉS, Farbe u. Lack 1920. 117; C. 1920. IV. 606.) Es ergibt sich mit Sicherheit, daß tetralin- u. Mn-haltige Lackanstriche infolge der Wechselwrkg. dieser beiden Bestandteile Rosafärbungen zeigen u. zwar schon bei Ggw. ganz geringer Spuren Mn (0,005% Mn in Lithopone). Weißlack u. Vorstrichfarben müssen demnach, wenn sie mit Tetralin in Berührung kommen, völlig frei von Mn sein. (Chem.-Ztg. 47. 315. Düsseldorf.) RÜHLE.

British Dyestuffs Corporation, Ltd., London, J. Baddiley, J. Hill, Manchester, und E. B. Anderson, Hemyock, Devon, *Färben von Celluloseacetat*. Man färbt Celluloseacetatseide mit Aminoazofarbstoffen, die eine oder mehrere CO_2H -Gruppen, aber keine SO_3H -Gruppe enthalten, diazotiert auf der Faser u. entwickelt mit den üblichen Entwicklern. (E. P. 202157 vom 29/7. 1922, ausg. 6/9. 1923.) FR.

Ulf Seidl, Wien, *Kolorieren von Pigment, insbesondere Kohle drucken*. (Oe. P. 84662 vom 31/1. 1919, ausg. 11/7. 1921. — C. 1920. II. 512.) KÜHLING.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln a. Rh., (Erfinder: Wolf Johannes Müller, Leverkusen, Ludwig Mehler u. Walter Strube, Wiesdorf-Eigenheim), *Lichtechte Lithopone*, 1. gek. durch einen Zusatz von TiO_2 . — 2. Ausführungsform gemäß Anspruch 1, darin bestehend, daß man das TiO_2 in der Lithopone bei oder nach ihrer B. erzeugt. (D. R. P. 383565 Kl. 22f vom 14/5. 1921, ausg. 15/10. 1923.) KÜHLING.

Georges Carteret und Maurice Devaux, Frankreich, *Titanfarbstoff*. Um das aus saurer Lsg. gefällte TiO_2 von anhaftender Säure zu befreien, wird es mit MgO u. wenig W. vermahlen u. ausgewaschen. (F. P. 558240 vom 1/2. 1922, ausg. 23/8. 1923.) KÜHLING.

Carl Luckow, Köln-Nippes, *Gleichzeitige Gewinnung von Bleichromaten (Chromgelb, Chromorange, Chromrot) in einem Arbeitsgange unmittelbar durch Elektrolyse, von Alkalichromat unter Benutzung von Anoden aus Pb u. einem Lösungssalz in einem Arbeitsgange, dad. gek., daß für die gleichzeitige Gewinnung dieser Farbstoffe die während der Elektrolyse auftretende u. allmählich zunehmende Alkalität des Bades in der Art nutzbar gemacht wird, daß man den Elektrolyten in ununterbrochenem Betrieb, nach jeweiliger Klärung u. Trennung von gefällttem Erzeugnis, in angeschlossene weitere Zellen oder Zellenreihen entsprechend den 3 Erzeugnissen übertreten u. nach Regenerierung den Kreislauf von neuem beginnen läßt.* (D. R. P. 382924 Kl. 22f vom 22/8. 1919, ausg. 8/10. 1923.) KÜHLING.

Herrmann Staudinger, Zürich, Hans Veraguth und Richard Tobler, übert. an: *Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, Indigoide Farbstoffe.* (A. P. 1461435 vom 11/11. 1922, ausg. 10/7. 1923. — C. 1923. II. 1254.) FRANZ.

Rütgerswerke Akt.-Ges., Berlin, *Schwarzsdruckfarben* nach D. R. P. 364830, 1. gek. durch einen Gehalt an Harzen, die durch Behandlung von Destillationsrückständen der Teere aller Art mit O₂ oder O₂-haltigen Gasen mit oder ohne Druck durch Polymerisation oder Schwefelung oder durch Kombination dieser Behandlungsarten erhalten werden. — 2. dad. gek., daß sie Harze enthalten, die durch Oxydation, Polymerisation oder Schwefelung der Destillationsrückstände von Teeren aller Art unter Anwendung von Katalysatoren oder mit ozonisierter Luft erhalten sind. — 3. dad. gek., daß sie Harze enthalten, bei deren Herst. als Katalysatoren solche Stoffe verwendet werden, die mit gewissen in den Destillationsrückständen von Teeren aller Art enthaltenen Verbb. dunkelgefärbte Reaktionsprodd. liefern. (D. R. P. 383922 Kl. 22g vom 20/1. 1922, ausg. 19/10. 1923. Zus. zu D. R. P. 364830; C. 1923. II. 751.) KAUSCH.

Alchemie Gold Co., Inc., New York, *Druckfarbe.* (E. P. 199923 vom 30/5. 1922, ausg. 26/7. 1923. — C. 1923. IV. 772.) KÜHLING.

Friedrich Tomaschitz, Wien, *Herstellung einer Bekleidung für Zimmerwände o. ägl., bei dem auf einen leinölbaltigen Grund feine Teilchen aufgebracht werden, dad. gek., daß eine M. aus Leinöl u. einem anderen fetten Öl, gereinigtem Erdöl (sogenanntem Maschinenöl), dickem Terpentinöl u. einer Klebstofflg., der gegebenenfalls Ätzalkali u. Naphthalin oder ein Hydrierungsprod. von Naphthalin u. ein Harz zugesetzt werden, auf die Wandfläche aufgetragen wird u. hierauf feine Teilchen aus Pflanzenmark aufgebracht werden.* — Geeignete Pflanzenmarke sind die von Mais u. Hollunder. Ihre Leichtigkeit u. Aufsaugfähigkeit begünstigt das feste Haften der M. an der Wand. (D. R. P. 382661 Kl. 75c vom 26/2. 1921, ausg. 5/10. 1923. Oe. Prior. 11/2. 1921.) KÜHLING.

XI. Harze; Lacke; Firnis.

H. C. P. Weber, *Zusammensetzung und Altern von isolierenden Firnissen.* Während des Trocknungs- u. Oxydationsvorganges von Firnissen entstehen leitende Verbb., welche die Isolierungskraft beeinträchtigen. Es ergab sich, daß die Stärke der Verminderung direkt proportional dem Ölgehalte des Firnisses ist. Je stärker die Oxydationsfähigkeit, desto höher die Beeinflussung. (Trans. Amer. Electr. Soc. 44. 167—70. 1923. East Pittsburgh [P. A.], Sep. vom Vf.) GRIMME.

Clark M. Dennis, Montclair, übert. an: *The Barrett Company, New Jersey, Herstellung von Kunstharzen, Polymerisierbare Stoffe enthaltende Naphtha wird mit H₂SO₄ behandelt, das Prod. mit gereinigter Naphtha verd. u. mit W. gewaschen.* (A. P. 1468440 vom 5/5. 1919, ausg. 18/9. 1923.) FRANZ.

Hermann Plauson, Hamburg, und **John Amable Vielle**, London, *Harze und öllösliche Farbstoffe*. (Can. P. 229449 vom 21/3. 1921, ausg. 6/3. 1923. — C. 1928. II. 1032.) FRANZ.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen, Erfinder: **Leo Rosenthal**, Vohwinkel, *Herstellung von Lacken, Imprägnierungsmitteln u. dgl.*, dad. gek., daß man Acetylcellulose mit einem Gehalt von weniger als 50% Essigsäure in Äthylchlorhydrin-Wasser-Gemischen, gegebenenfalls unter Zusatz von anderen Lösungsm., Weichmachungsmitteln, Farbstoffen, Harzen usw. löst. — Man kann klare Lsgg. in Lösungsgemischen von 30–40% Äthylchlorhydrin u. 70–60% W. erhalten; sie zeichnen sich durch ihre Billigkeit u. Unbrennbarkeit aus. (D. R. P. 383699 Kl. 22h vom 11/8. 1922, ausg. 16/10. 1923.) FRANZ.

William E. Carson, Riverton, V. St. A., *Lackartiger Überzug bezw. Farbe*. Zucker oder zuckerhaltige Stoffe werden in W. gel., CaO in einer annähernd zur Saccharab. ausreichenden Menge u. gegebenenfalls ein Deckfarbstoff zugefügt u. die Mischung bei niederer Temp. verdunstet. Mit der Farbe überzogene Gegenstände sind gegen atmosphär. Einww. widerstandsfähig. (A. P. 1390496 vom 9/10. 1919, ausg. 13/9. 1921.) KÜHLING.

Louis Mauerhofer, New York, *Lack*, bestehend aus Steinkohlenteer, Ben. u. HNO₃. (A. P. 1458493 vom 22/1. 1923, ausg. 12/6. 1923.) FRANZ.

Ramie S. Lloyd, Maysville, North Carolina, *Lack*, Man erhitzt rohen Fichten-saft mit Terpentinöl auf etwa 165°. (A. P. 1462236 vom 19/7. 1922, ausg. 17/7. 1923.) FRANZ.

F. G. Edbrook und **F. Edwards**, London, *Lacke*, Man lackiert Schuhabsätze usw. mit einer Lsg. von Celluloseacetat in Aceton, Bzl., Benzylalkohol, A. u. Dichlorhydrin, Dichloräthylen oder Triacetin. Für Holzabsätze setzt man der Mischung Lithopone zu. (E. P. 202154 vom 26/7. 1922, ausg. 6/9. 1923.) FRANZ.

Gerald Edwin Hughes, Sr., Kansas City, Missouri, *Firnis und Trockner für Anstrichmittel*. Man erhitzt Leinöl mit Leim; nach Beendigung der Rk. wird das Leinöl vom Leim getrennt, der letztere wird hierauf mit W. erweicht, mit Petroleum erwärmt u. das Leinöl mit dem Petroleum gemischt. — Das Gemisch wird zur Herst. eines Trockners mit Harz u. PbO vermischt; oder das Leinöl wird nach dem Erhitzen mit Leim u. Trennen mit Harz u. PbO über den F. des Harzes erhitzt u. nach dem Abkühlen pulverisiert. (A. PP. 1459732 u. 1459733 vom 14/2. 1921, ausg. 26/6. 1923.) FRANZ.

XIV. Zucker; Kohlenhydrate; Stärke.

Nellie E. Fealy, *Zucker von Palmen*. Zusammenfassende Besprechung des V. der zuckerliefernden Palmen u. der Verarbeitung des Saftes auf Zucker. Von den etwa zweitausend bekannten Palmenarten werden nur 9 zur Gewinnung von Zucker im großen benutzt. Es sind dies: Arenga saccharifera oder Zuckerpalme, Borassus flabelliformis oder Palmyrapalme, Caryota urens oder Fischschwanzpalme, Cocos nucifera oder Cospalme, Corypha elata oder Buripalme, Corypha umbralifera oder Talipotpalme, Jubaea chilensis oder Coquitopalme, Nipa fructicans oder Nipapalme u. Phoenix silvestris oder wilde Dattelpalme. (Sugar 25. 420–22. 1923.) RÜHLE.

Richard Mehrle, *Beurteilung der Zuckerhausarbeit mit Berücksichtigung der Raffinose*. Vf. gibt Hinweise zur krit. Betrachtung der Herst. u. Verarbeitung der Füllmassen von Erst- u. Nacherzeugnis, die er dahin zusammenfaßt, daß dazu die Feststellung des Saccharosequotienten unerlässlich ist, weil durch das verschiedene Auftreten der Raffinose sämtliche Reinheitsangaben mehr oder weniger verschleiert werden. Vf. hat in den letzten 16 Jahren wöchentlich durch Unters. von Wochen-durchschnittsmustern der Melasse oder der Abläufe vom Ersterzeugnisse den Ge-

halt an Raffinose feststellen lassen; dieser schwankte in der angegebenen Zeit in der Melasse, wie sie von der Zentrifuge abläuft, von 0,6—4,1%, u. auf Nichtzucker bezogen 2—13%. Es können danach 7 raffinosereiche Jahre mit 2,9—4,1%, 8 Jahre mit mittlerem Raffinosegehalte von 1,4—2,3% u. nur ein raffinosearmes Jahr mit 0,6% unterschieden werden. (Dtsh. Zuckerind. 48. 462—64. 1923. Froebeln.)

RÜHLE.

R. W. Shafor, *Der Diffusionsprozeß in der Rübenzuckerindustrie*. Das Verf. der Rübenzuckergewinnung, bestehend im Reinigen u. Schnitzeln der Rüben, Extraktion der Schnitzel mittels Diffusion wird beschrieben. (Chem. Metallurg. Engineering 29. 472—74. 1923. Denver. Colo.)

FRANCKENSTEIN.

Jifi Vondrák, *Bericht über die Zusammensetzung der Säfte aus der Kampagne 1922/23*. (Vgl. Ztschr. f. Zuckerind. d. öchoslovak. Rep. 46. 691; C. 1923. II. 101.) Mit den Unterss. wurde bezweckt, alljährlich die Rübenentw. vor der Kampagne u. die Zus. des Saftes bei der Verarbeitung der Rüben zu verfolgen, um dadurch die Einw. der vorhergehenden Wetterbedingungen zu erfassen. Hierzu ist es nötig, die Beobachtungen aus vielen Kampagnen zu sammeln. Die Ergebnisse der Unterss. der *Rübensäfte aus 1922/23* werden gegeben u. eingehend erörtert u. mit denen der vorjährigen Säfte verglichen. Im Durchschnitte weicht die Sättigungswrkg. bei den N-haltigen Nichtzuckern von dem Befunde der vorhergehenden Jahre nicht besonders ab. Es wurde die bekannte Beobachtung bestätigt, daß die Art der Nichtzuckerstoffe in den verschiedenen Kampagnen sich teilweise ändert infolge größtenteils noch ganz unbekannter Einflüsse. Aber selbst Rüben desselben Jahrgangs enthalten keineswegs Nichtzucker von gleichen Eigenschaften. (Listy Cukrovarnické 41. 327; Ztschr. f. Zuckerind. d. öchoslovak. Rep. 47. 643—46. 655—60. 1923.)

RÜHLE.

Jaroslav Hruđa, *Die Arbeit auf überlasteter Sättigungsstation*. Betriebstechn. Erörterungen. Solche kürzere oder längere Zeit überlastete Stationen müssen sobald als möglich wieder in n. Gang gebracht werden ohne jede Beschränkung der Arbeit auf der Diffusionsstation u. ohne jede Beeinträchtigung der Beschaffenheit des verarbeiteten Saftes. (Listy Cukrovarnické 41. 215; Ztschr. f. Zuckerind. d. öchoslovak. Rep. 47. 613—17. 621—27. 1923. Némöice i. d. Hanna.)

RÜHLE.

Carl F. Huttlinger, *Vakuumverdampfer in der Zuckerindustrie*. Es wird das Kochen des Zuckers auf Korn besprochen. (Chem. Metallurg. Engineering 29. 498 bis 499. 1923.)

FRANCKENSTEIN.

Henry Arnstein, *Die Gewinnung von Wertstoffen aus Abfallprodukten durch Destillation*. Vf. weist auf die große Menge von Melasse in Cuba usw. hin u. macht auf die Verwendung zur Herst. von A. als Brennstoff aufmerksam. Er beschreibt dann die Fabrikanlagen der *Dessauer Zuckerraffinerie* in Dessau-Anhalt. Ein Teil des A. wird in der Mehrzahl der deutschen Hefefabriken auf Essig, ein anderer Teil durch Behandlung mit H₂SO₄ u. Aufspaltung auf Ä. verarbeitet u. drittens dient der bes. aus Melasse gewonnene A. als Motorbrennstoff. (Chem. Metallurg. Engineering 29. 485—87. 1923. Philadelphia, Pa.)

FRANCKENSTEIN.

Jaroslav Dědek und Josef Janoušek, *Die Nachproduktenarbeit*. Betriebstechn. Erörterungen an Hand von Versuchssuden, deren Ergebnisse in Tabellen u. Schaubildern dargestellt werden u. zur Kontrolle der Wirksamkeit der *Siedearbeit in den Zuckerfabriken* dienen können. (Listy Cukrovarnické 41. 251; Ztschr. f. Zuckerind. d. öchoslovak. Rep. 47. 515—19. 563—69. 593—99. 1923.)

RÜHLE.

G. Bruhns, *Neuere Verfahren der Kupfermessung zum Zwecke der Zuckerbestimmung*. Als Schluß der Betrachtungen (vgl. Zentralblatt f. Zuckerind. 31. 87; C. 1923. II. 687) werden die Verf. von BEYERSDORFER u. von KRAISY eingehend krit. besprochen. (Zentralblatt f. Zuckerind. 31. 926—28. 964—66. 1923. Charlottenburg.)

RÜHLE.

G. D. Elsdon, *Tafeln für Zuckeruntersuchung*. Die dem Verf. der *Zuckerbest.* von BROWN, MORRIS u. MILLER (Journ. Chem. Soc. London 71. 281; C. 97. I. 973) beigegebenen Tabellen sind unvollständig. Vf. hat sie ergänzt u. druckt sie ab. Sie enthalten die jedem Milligramm CuO von 100—460 mg entsprechenden Mengen in mg Dextrose, Stärke, Lävulose, wasserhaltiger u. wasserfreier Lactose, Maltose, Invertzucker u. Rohrzucker. Zugleich werden auch die dem CuO jeweils entsprechenden Mengen Cu₂O u. Cu angegeben. (Analyst 48. 435—43. 1923) RÜ.

XV. Gärungsgewerbe.

Edmund O. von Lippmann, *Zur Geschichte des Alkohols*. Aus den Mitteilungen ergibt sich, daß die Dest. des A. in Europa erfunden wurde, erst zu verhältnismäßig später Frist durch arab. Vermittlung nach dem Osten kam, sich nur allmählich über Asien verbreitete und dort zumeist in ihrer ursprünglichen, sehr unvollkommenen Gestalt bis in die neuere Zeit hinein erhalten blieb. (Chem.-Ztg. 47. 757. 1923.) DIETZE.

Edmund O. von Lippmann, *Deutscher Arrak*. Das Wort „Arrak“ kommt vom arabischen al rak u. bedeutet „Schweiß“, d. i. das beim Destillieren Übergeschwitzte. (Vgl. BEAUER, Chem.-Ztg. 47. 365; C. 1923. IV. 501 u. nachf. Ref.) (Chem.-Ztg. 47. 408. 1923.) RÜHLE.

Kurt Brauer, *Deutscher Arrak*. Vf. hat seine Angabe der Bedeutung des Wortes Arrak von MURRAY übernommen. Wenn man sich auch die Auslegung von LIPPMANNs (vorst. Ref.) zu eigen macht, so ändert das an den Ausführungen des Vfs. nichts. (Chem.-Ztg. 47. 408—9. 1923.) RÜHLE.

M. van Riemsdijk, *Das Reinigen von verunreinigtem Alkohol*. Vf. gibt ein einfaches Verf. an, durch Farbstoffe verunreinigten A. mittels Filtration durch Kohle zu klären. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 67. II. 1511—14. 1923. Amsterdam.) LEWIN.

Brauereiwasseranlagen. I. Es wird die Wasserversorgung der Brauereien von techn. u. wirtschaftlichen Gesichtspunkten aus an Hand mehrerer Abbildungen geeigneter Pumpenanlagen erörtert. (Brewers Journ. 58. 461—64. 1922.) RÜHLE.

J. Stern, *Moste des Jahres 1922 aus den Weinbaugebieten der Nahe, des Glans, des Rheintals unterhalb des Rheingaus, des Rheingaus, der Lahn, des Rheins und Mains*. Es wurden im ganzen 348 Moste, darunter 10 Rotmoste, untersucht. Die Ergebnisse der Unters. auf Mostgewicht u. Säuregehalt werden in Tabellen zusammengestellt. (Vgl. Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 44. 47; C. 1923. II. 45). (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 45. 375—78. 1923.) RÜHLE.

Paul Vasterling, *Über Hagebuttenwein*. Ein ca. 1 Jahr alter Hagebuttenwein, selbst gekeltert, ergab folgenden Unters.-Befund: Farbe goldgelb-rötlich, völlig klar, ohne Bodensatz, Geschmack angenehm aromatisch, säuerlich-süß, fruchtweinartig. Freie CO₂ wenig; der Wein blieb auch bei längerer Aufbewahrung ohne Kahmb. u. Hefeausscheidung oder Nachgärung. D.¹⁵ 1,0135; A. 16,14 Vol.-%, bzw. 12,81 g (in 100 ccm); Extrakt (berechnet) 8,66 g, Mineralstoffe (Asche) 0,28 g; Alkalität des wss. Aschenauszuges gegen Lackmus 2,88 ccm n. Lauge, des sauren Aschenauszuges 2,25 ccm; Gesamtsäure (als Weinsäure) 1,08 (in 100 ccm); flüchtige Säure (als Eg.) 0,042 g; nichtflüchtige Säure 1,037 g; P₂O₅ 0,028 g; Glycerin 0,34 g; Zucker (Invert-) 4,45 g in 100 ccm; Rohrzucker 0; Polarisation (Bleieisigentfärbung) — 2,0°, nach der Inversion — 2,0°; Weinsäure negativ, Apfelsäure u. Citronensäure positiv, SO₂ negativ, SO₃ Spuren. Es wird eine Abänderung der gesetzlichen Bestst. in dem Sinne empfohlen, daß selbstgekelterte Fruchtweine zur Darst. von Arzneiweinen benutzt werden können. (Pharm. Ztg. 68. 781—82. 1923. Gotha.) DIETZE.

Rothenbach, *Über das „Aufnehmen“ der Fruchtmaischen und die hierbei erzielten Effekte.* Für die Größe der Ausbeute ist ein schwaches Angären der Fruchtmaische vor dem Pressen von Vorteil; diese gelinde Gärung wird als „Aufnehmen“ der Fruchtmaische bezeichnet. Auch die Qualität des Fruchtsaftes wird durch das Aufnehmen günstig, das Aroma allerdings häufig ungünstig beeinflußt; letzteres z. B. bei Himbeersaft. Auf jeden Fall ist es aber meist nicht nur zweckmäßig, sondern sogar dringend geboten, bei der zermahlenden Fruchtmasse eine kürzere oder sogar längere Angärung, die bei gewissen Früchten sich auf mehrere Tage erstrecken muß, durchzuführen, weil nur so eine rationelle Entsaftung vorgenommen werden kann. Dies gilt besonders von Kirschen u. ähnlichen Früchten, die infolge ihres harten Fleisches sonst nicht sachgemäß abgepreßt werden können. (Brenner 40. 121—22. 1923.)

RAMMSTEDT.

F. Utz, *Über die Anwendung der Kleemannschen Aufschließungsmethode im Brauereilaboratorium* (vgl. HEUSS, Ztschr. f. angew. Ch. 36. 218; C. 1923. IV. 24). Das Verf. ist bereits von MIGAULT (Chem.-Ztg. 34. 337; C. 1910. I. 1747) veröffentlicht. (Ztschr. f. angew. Ch. 36. 494. 1923. München.)

JUNG.

Joseph Cannizzaro, *Kohlensäuregehalt von Getränken. Schnelle Methode zur Kohlensäurebestimmung in schwach kohlendurehaltigen Getränken.* Bier wird zunächst in NaCl-Eisgemisch abgekühlt, 25 ccm 0,2 n. Na₂CO₃-Lsg. werden in ein 600 ccm-Becherglas gegeben u. mit 25 ccm des gekühlten Bieres versetzt. Mit CO₂-freiem W. auf 400 ccm verd., zugeben von 1 ccm Phenolphthaleinslg. u. mit 0,2 n. HCl auf farblos titrieren. Verbrauchte ccm Säure × 2, abgezogen von 30 ccm = verbraucht durch CO₂ u. nichtflüchtige Säuren. Zur Best. der letzteren werden weitere 25 ccm Bier auf 100 ccm verd., zur Vertreibung des CO₂ eben aufgekocht, in NaCl-Eisgemisch abgekühlt, auf 400 ccm verd. u. mit 0,2 n. Na₂CO₃ gegen Phenolphthalein titriert. Verbrauchte ccm von der ersten Titration abziehen u. Best. wie oben auf CO₂ berechnen. 1 ccm Sodalsg. = 0,0014 g CO₂. (Ind. and Engin. Chem. 15. 1074—75. 1923. New York [N. Y.])

GRIMME.

C. Angermann, *Ein kleines Hilfsinstrument zum Spindeln der Würze im Gärbottich.* Es werden zwei einfache Schwimmervorr. beschrieben, die es ermöglichen, das Spindeln der Würze mit Hilfe der großen Bottichspindeln im Gärbottich vorzunehmen, ohne vom Schaum bezw. von den Kräusendecken behindert zu werden (Webschr. f. Brauerei 40. 200. 1923. Osnabrück.)

RAMMSTEDT.

S. Eilles, *Nachweis von Phthalsäurediäthylester in Branntwein.* Liegt Branntwein vor, so werden zunächst 20 bis 50 ccm der Probe mit 5 Tropfen NaOH (15 g in 100 g) versetzt u. eingedampft. Liegen Branntweinerzeugnisse vor, die Zucker u. Extraktstoffe oder sonstige Stoffe enthalten, so verd. man zuvor 20—50 ccm der Probe mit der gleichen Menge W. u. schüttelt mit 25 ccm Bzn. (Kp. 30—50°) aus. Tinkturen (Auszüge aus Drogen) sind vor dem Verdünnen mit W. mit Pb-Essig zu klären. Der Auszug mit Bzn. ist ohne Zugabe von NaOH einzudampfen. Die Verdampfungsrückstände versetzt man mit 5—10 Tropfen H₂SO₄ (D. 1,84) u. erwärmt unter Umrühren, bis die Säure beginnt, sich zu verflüchtigen. Auf Zusatz von Pyrogallol zu einer etwas stärker erhitzten Stelle tritt bei Ggw. des Phthalsäurediäthylesters fast sofort eine blaurote (violettrote) Färbung auf. (Ztschr. f. Unters. Nahrgr.- u. Genußmittel 45. 379—81. 1923. Berlin.)

RÜHLE.

Deutsch-Koloniale Gerb- & Farbstoff-Gesellschaft m. b. H., Karlsruhe, *Vergärung von Holzabbauprodukten.* (Oe. P. 93836 vom 28/6. 1920, ausg. 10/8. 1923. D. Priorr. 26/8. 1916, 20/1. u. 25/4. 1919. — C. 1921. IV. 1107. 1922. IV. 446.)

OELKER.

Otto Scheuchengraber, Landshut, Bayern, *Dephlegmations- und Kühlvorrichtung*, bei welcher der die Dephlegmations- u. Kühlräume bildende Blech-

körper außen von einem mit Führungsrippen für das Kühlwasser versehenen Mantel umgeben u. im Innern mit einem herausnehmbaren Geflecht oder Gefilz aus Metallfäden gefüllt ist, dad. gek., daß dieser Blechkörper von zweckmäßig flachgedrückter Form in mehrere Abteilungen durch Zwischenwände zerlegt ist, welche nach unten hin sich in die unterhalb der Dephlegmationsräume angeordneten Aufkochkammern erstrecken u. dort als schräge Böden ausgebildet sind derart, daß die Rohspiritusdämpfe u. die aus deren Dest. gebildeten Dämpfe in den einzelnen Abteilungen getrennt behandelt werden, wobei die Dämpfe der einen Abteilung unter den Böden der anderen Abteilung hinziehen. — Es findet eine wiederholte Dest. u. damit eine Verfeinerung u. Verstärkung der Destillate statt, wobei die Aufkochungen derselben durch mittelbare Wärmeabgabe der ersten Abteilung erfolgen. Außerdem gestattet die Einrichtung die selbsttätige Abtrennung der Vorlaufprod. (D. R. P. 382 422 Kl. 6b vom 28/2. 1922, ausg. 2/10. 1923) OELKER.

B. L. Corby, New York, *Hefe*. (E. P. 181293 vom 28/2. 1921, ausg. 5/7. 1923. — C. 1922. IV. 172.) KAUSCH.

F. M. Hildebrandt und **C. N. Frey**, Pittsburg, übert. an: **Fleischmann Co.**, New York, *Hefe*. Man mischt Hefe mit Kornmehl oder einem anderen absorbierenden Füllmittel (Hafermehl, Weizenmehl, Gemisch von Weizen- u. Holzmehl, Kartoffelstärke) u. einer wss. Lsg. einer osmot. wirkenden Substanz (Glycerin, MgSO₄, NaCl, CaSO₄, CaCl₂, MgCl₂, [NH₄]₂SO₄ oder NH₄Cl) u. trocknet das Gemisch bei höchstens 30°. Gegebenenfalls kann ein inerter KW-stoff (Paraffinum liquidum) zugesetzt werden. (E. P. 181334 vom 1/5. 1922, Auszug veröff. 2/8. 1922. Prior. 4/6. 1921.) KAUSCH.

Fleischmann Co., New York, *Hefe*. Zwecks Herat. einer Trockenhefe mit weniger als 20%, vorzugsweise 10% Feuchtigkeitsgehalt, wird die Hefe an der Luft oder in Vakuumtrockenapp. 12—30 Stdn. getrocknet, wobei die Temp., entsprechend der Höhe des Vakuums zwischen 0 u. 35° variieren kann. Die Hefe wird vor dem Trocknen in kleine Stücke geschnitten u. mit kleinen Mengen (nicht mehr als 5%) Gips oder geeigneten Salzen, z. B. Ca-Phosphat, vermischt. (E. P. 202 030 vom 10/5. 1922, ausg. 6/9. 1923.) OELKER.

B. Gilmour, Bloomfield, Belfast, *Hefe*. Melasse wird vor der Gärung mit Holz- oder Entfärbungskohle behandelt. (E. P. 180 043 vom 17/2. 1921, ausg. 15/6. 1922.) KAUSCH.

Erwin Klein, Vöslau b. Wien, *Trocknen von Hefe*. (D. R. P. 381 959 Kl. 6a vom 3/2. 1922, ausg. 27/9. 1923. Oe. Priorr. 15/2. u. 3/3. 1921. — C. 1923. IV. 25.) OELKER.

B. L. Corby, New York, *Konservierung von Hefe*. (E. P. 181 076 vom 28/2. 1921, ausg. 5/7. 1922. — C. 1922. IV. 172.) KAUSCH.

Dresdner Preßhefen- und Kornspiritus-Fabrik sonst **J. L. Bramsch**, Deutschland, *Hefe und Alkohol aus Melasse*. Melasse wird kurze Zeit auf 75—100° erhitzt, dann verd. u. bei unterhalb 62°, zweckmäßig zwischen 20 u. 40° liegenden Temp. angesäuert, gelüftet oder gerührt u. durch Fällung oder Filtern geklärt. Hierauf wird sie mit Hefe geimpft u. der Fermentation überlassen, wobei durch Zusatz von NH₃, (NH₄)₂CO₃ o. dgl. dafür zu sorgen ist, daß der Säuregrad der Fl. nicht zu sehr ansteigt. (F. P. 551 220 vom 10/5. 1922, ausg. 30/3. 1923.) KÜHLING.

Zellstofffabrik Waldhof, Mannheim-Waldhof, und **Otto Lührs**, Mannheim, *Klären von Sulfitablauge*, dad. gek., daß nach einer mehr oder weniger weitgehenden Neutralisation, welche sich nach dem durch vorherige Prüfung festgestellten Verh. der Lauge richtet, u. nach dem auf die Neutralisation folgenden Absitzen u. event. Entfernen des ausgeschiedenen Kalksalzes noch eine verhältnismäßig geringe Menge nicht neutralisierter Ablauge hinzugesetzt wird, so daß der gewünschte Säuregrad erreicht wird u. zugleich eine klare Lsg. entsteht. — 2. dad. gek., daß neben

oder an Stelle der noch nicht neutralisierten Sulfitablauge eine entsprechende Menge anorgan. oder organ. Säure verwendet wird. — Kolloidale, den Eindampf-, bezw. Gärprozeß störende Trübungen treten nicht auf. (D. R. P. 383430 Kl. 6b vom 29/11. 1921, aus 13/10. 1923.)

OELKER.

David Thomson, London, *Herstellung alkoholischer Lösungen aus tierischen Eiweißstoffen*. Fettfreies Fleisch o. dgl. wird mit verd. Alkalilsgg. behandelt, worauf aus der Lsg. die Eiweißstoffe durch verd. Säuren ausgefällt, von der Fl. getrennt u. in verd. Säuren gel. werden. Diese Lsg. wird mit alkoh. Fil. wie Whisky usw. vermischt. Als Alkalilsg. wird zweckmäßig eine Lsg. von Na_2CO_3 , als Säure verd. HCl oder verd. Glycerinphosphorsäure verwendet. (E. P. 174433 vom 23/10. 1920, ausg. 23/2. 1922.)

RÖHMER.

Giuseppe Mezzadrolì, Italien, *Verzuckerung stärkehaltiger Stoffe zwecks Bereitung von Alkohol oder alkoholischen Flüssigkeiten*. Die stärkehalt. Stoffe werden grob zerkleinert, in mit HCl angesäuertes W. gebracht, u. die Mischung zunächst unter gewöhnlichem, dann unter verstärktem Druck erhitzt. Hierauf wird abgekühlt, sterile Luft durchgeleitet u. mit Sporen von Mucor 105 geimpft. Wenn unter der Einw. der Kleinlebewesen Zucker in einer Menge von 30–50 g je Liter entstanden ist, wird etwas Toluol o. dgl. zugefügt, in ein offenes Gefäß übergeführt u., wenn die Zuckermenge auf 50–60 g je Liter gestiegen ist, mit Hefe geimpft. (E. P. 551494 vom 16/5. 1922, ausg. 6/4. 1923.)

KÜHLING.

XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

Th. Sudendorf und O. Penndorf, *Über die Zunahme gesetzwidrig hergestellter Gebrauchsgegenstände und über Schwierigkeiten bei der praktischen Anwendung des Blei- und Zinkgesetzes vom 25. Juni 1887*. Betrachtungen über Untersuchungs- u. Beurteilungsfragen u. über die auf diesem Gebiete in den letzten Jahren gemachten Erfahrungen. Insbesondere wird über die Feststellung der *Bleiabgabe von irdenen Kochgeschirren* berichtet. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 45. 361–75. 1923. Hamburg.)

RÜHLE.

K. Beck und W. Schneider, *Zur Kenntnis der Fleischextrakte, deren Ersatzmittel und ähnlicher Erzeugnisse, besonders über das Vorkommen glutinartiger Stoffe dazu*. Es wird insbesondere die Frage nach dem Gehalte der *Fleischextrakte an glutinartigen Stoffen* (Leim, Gelatine u. ähnlichen) behandelt, zu deren Best. das STRIEGELSche Verf. (Chem.-Ztg. 41. 313; C. 1917. II. 711) näher ausgebaut worden ist. Außerdem wurden Verss. über das Verhalten der N-Verbb beim hydrolyt. Abbau der Extrakte ausgeführt, um sämtliche abbaufähigen N-Verbb. in ihren wesentlichen Abbauprodukten, wie NH_3 u. Aminosäuren, nachzuweisen. Vff. arbeiten nach dem Verf. von STRIEGEL wie folgt: Man verd. 50 ccm einer wss. Lsg., die etwa 10%ig. bezogen auf wasserfreien Extrakt ist, auf 250 ccm u. kocht 4–5 Stdn. unter Ersatz des verdampfenden W. u. dann noch $\frac{1}{2}$ Stde. nach Zusatz von 2,5 g Weinsäure u. läßt erkalten. Hindurch wird Glutin in *Glucose* übergeführt, die nicht mehr gelatiniert. Von etwa dabei koaguliertem Eiweiß wird abfiltriert. Nach dem Neutralisieren durch NaOH gibt man 25 ccm bei Zimmertemp. gesätt. ZnSO_4 -Lsg. zu u. verd. auf 300 ccm. Vom Nd., der aus Albumosen oder Proteosen besteht, filtriert man ab u. fällt im Filtrate die Glucose durch Zugabe von 25 ccm Tanninlsg. (7 g Tannin in 100 Tln. W. u. 3 Tln. Essigsäure). Das Filtrat von diesem Nd. füllt man auf 500 ccm auf u. bestimmt in einem bestimmten Teile davon sowie in den drei Ndd. den N-Gehalt nach KJELDAHL. Bei der Tanninfällung ist für die Ausflockung des Leims Ggw. von Salz Voraussetzung, die durch die vorausgegangene Behandlung der Leimlsg. gesichert ist. Zur Best. des N u. NH_3 , Aminosäuren, Kreatin u. Kreatinin, sowie von W., Asche u. Cl dienen die von BECK u. MERRES (Arbb. a. d. Reichsgesundheitsamt 52. 223; C. 1921. II. 77) empfohlenen

Verf. Die Best. des Aminosäure-N (nach Entfernung des NH₃ aus der Lag.) durch Formeltitration u. durch das gasometr. Verf. geben gut übereinstimmende Werte, weshalb die in den Fleischextrakten bestimmbaren Aminogruppen wohl auch Stoffen angehören, die die Eigenschaften von Aminosäuren besitzen. Zu den angestellten Verss. dienten 12 Extrakte u. zwar 2 Fleischextrakte, 4 Ersatzmittel, ein Gemisch von Speisewürze mit Fleischextrakt, ein Pflanzenextrakt (Sojabohne), ein Hefen- u. 3 Krabbenextrakte. Wegen der Einzelheiten der Verss. muß auf das Original verwiesen werden. Es ergibt sich daraus, daß von vornerein unl. N-haltige Bestandteile (denaturiertes Protein), mit Ausnahme der Krabbenextrakte nur in geringer u. bedeutungsloser Menge auftreten. Gering ist auch der etwa durch Kochen u. Behandlung mit verd. Weinsäure fällbare Anteil; kennzeichnend ist bereits die ZnSO₄-Fällung u. sehr kennzeichnend die Tanninfällung. Der Glutin-N beträgt bei selbst hergestellten Fleischextrakten 18—20% des Gesamt-N. Normaler Fleischextrakt, der etwa 20% W. u. 10% N enthält, besteht zu rund 12% aus glutinartigen Stoffen. Bei den Krabbenextrakten fehlt der Albumosen-N u. der Glutin-N ist sehr gering (3,7—11% des Gesamt-N). Bei den Kraftwurzeln „Seneca“ u. „Kraftin“ ist der Gehalt an Glutin-N dagegen sehr hoch (47,2 u. 33,7% des Gesamt-N), während der Albumosen-N fehlt. Bezeichnend ist auch, daß selbst bei den auf n. Wege, d. h. ohne Hydrolyse hergestellten Erzeugnissen der meiste N sich in Verbb. findet, die im Filtrate von der Tanninfällung zurückbleiben (NH₃ u. Aminosäuren, Purinbasen, Kreatinin u. Kreatin, Peptide). Die Best. des NH₃- u. des Amino-N gibt ein Bild von dem Grade des Abbaues der im Extrakte enthaltenen Stoffe. Bei Fleischextrakten wurden im Mittel von 17 Proben 4,2% Ammoniak-N u. 16% Amino-N gefunden; bei Hefenextrakt betrug die Summe des NH₃- u. Amino-N im ursprünglichen Extrakte 31,1% des Gesamt-N. Bei den Krabbenextrakten ergaben sich hierfür Werte bis 52,4% des Gesamt-N, die sich denen aufgeschlossener Erzeugnisse stark nähern, doch dürfte bei Krabbenextrakten von einem bei der Herst. eintretenden Abbaue nicht gesprochen werden können. Bei den durch künstlichen Abbau von Eiweißstoffen erhaltenen Erzeugnissen fällt der hohe Gehalt an NH₃- u. Amino-N auf, der noch durch das Ergebnis des völligen hydrolyt. Abbaues mittels starker HCl ergänzt wird. Der Zuwachs daran beträgt dabei bei vorher bereits abgebauten Erzeugnissen im Mittel 50%, bei den nur durch Extraktion u. Einengen hergestellten Erzeugnissen ein Vielfaches des ursprünglich vorhandenen Betrages an NH₃- u. Amino-N. Durch den Abbau der Extrakte mit 20%ig. HCl im Druckkolben bei 115—120° gelang es, 70—90% des gesamten N als NH₃- u. Amino-N nachzuweisen; der Rest dürfte in der Hauptsache aus ringförmig gebundenem N bestehen. (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 45. 307—36. 1923 Reichsgesundheitsamt.)

RÜHLE.

Peter Bergell und Paul Boll, *Über die Entbitterung und Entgiftung von Lupinenkörnern zu Futterzwecken*. Die Absicht BECKMANN'S (Chem.-Ztg. 47. 301; C. 1923. IV. 121), die einfache Extraktion mit W. an Stelle des Osmoseverf. zu setzen, ist nicht durchführbar. Die prakt. Ergebnisse des Osmoseverf. bei der Anwendung zur Entbitterung von Lupinen sind bisher noch nicht überholt worden. (Chem.-Ztg. 47. 535. 1923.)

RÜHLE.

A. Gompf, *Beitrag zur Beurteilung von Fleischwurst*. Es werden an Hand besonderer Verss. einige Einwände gegen die Federsche Verhältniszahl geprüft. Die Verss. zeigen erneut die Brauchbarkeit dieser Zahl. (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 45. 336—40. 1923. Speyer.)

RÜHLE.

A. Zega und Lilli Zega, *Zur Fettbestimmung in der Milch*. In ein an einem Ende zugeschmolzenes kalibriertes Rohr von 20—25 cm Inhalt gibt man 5 cm Milch u. dann 2 cm einer schwach ammoniakal. NH₄-Citratlag. (D. 1,036—1,040) u. 10 cm einer Ä.-A.-Mischung (55 cm Ä., 45 cm A.). Beim Schütteln löst sich die

Milch zu einer klaren bis leichttrüben Fl., die sich bald in 2 Schichten trennt. Von der oberen Ä.-A.-Fettschicht entnimmt man 1—2 ccm u. wägt deren bei 100—105° getrockneten Rückstand in einem tarierten Schälchen. Das Verf. ist in 10—15 Min. ausführbar; es besitzt eine für die Marktkontrolle ausreichende Genauigkeit. (Chem.-Ztg. 47. 405. 1923. Belgrad)

RÜHLE.

F. Reiss, *Über die Berechnung des Wasserzusatzes von gewässerter Milch*. Die Angabe des in 100 Teilen gewässerter Milch vorhandenen Prozentsatzes zugesetzten W. entspricht den Bedürfnissen der Zivil- u. Strafrechtspflege am besten. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 45. 378—79. 1923. Kalkberge [Mark].) RÜHLE.

Thomas J. Nellan, Newark, N. J., und George W. Zobanaky, Elmburst, N. Y., übert. an: Cocoa Products Company of America Inc., Long Island City, N. Y., *Herstellung von Kakaobutter*. Man vermischt das kakaobutterhaltige Ausgangsmaterial mit einer geringen Menge Kakaobutter, welche gerade genügt, um mit dem Material einen Teig zu bilden, digeriert diese M., vermahlt sie, digeriert nochmals u. scheidet dann das Fett aus der erhaltenen Fl. ab. (A. P. 1467587 vom 28/12. 1920, ausg. 11/9. 1923.) OELKER.

XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

J. J. Sudborough, H. E. Watson und D. V. Chandorkar, *Mohua-Öl*. III. *Hydrolyse von Mohua-Öl durch Rizinuslipase*. (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. 43. 605—7. 1923. — C. 1923. IV. 257.) GRIMME.

Emile André, *Erzeugung und Verwendung der Öle der Seetiere*. Nach kurzer Darst. der Chemie der Seetiere (vgl. Bull. Soc. Chim. de France 33. 469; C. 1923. III. 568) wird die Gewinnung der verschiedenen *Trane* u. *Lebertrane* (vgl. auch Bull. Sciences Pharmacol. 30. 267; C. 1923. IV. 691), sowie die Verwendung in Medizin und Technik näher beschrieben. (Chimie et Industrie 10. 437—52. 1923.) GROSZFELD.

Raybell, *Die reinigende Wirkung der Seife*. Mit Bezug auf die Mitteilung von MC BAIN (Chemistry and Ind. 42. 615; C. 1923. III. 1127) wird darauf hingewiesen, daß KAULBAUMS „reine“ Präparate, die jene verwendeten, z. B. bei Ölsäure keine Gewähr der Reinheit bieten. (Chemistry and Ind. 42. 965. 1923.) SP.

F. Goldschmidt, *Fraktionierte Aussalzung*. Die Ansichten über die Vorgänge bei Aussalzen von Seifen gehen weit auseinander. Während M. H. FISCHER von einer verschiedenen Salzepföndlichkeit der einzelnen Individuen in Seifengemischen spricht, vertreten MC BAIN u. BURNETT die Ansicht, daß die B. von Kern u. Leimniederschlag nicht an das Vorhandensein einer Mischung verschiedener fettsaurer Salze gebunden ist, da sie auch bei der Aussalzung solcher Seifen stattfindet, welche chem. Individuen darstellen. Vf. selbst konnte bei seinen Verss. beim Aussalzen eine weitgehende Fraktionierung nachweisen, indem SZ. u. VZ. der Fettsäuren aus Leimniederschlag merklich höher lagen als bei den Kernfettsäuren. Außerdem scheinen sich die Oxyssäuren im Leim anzureichern. Betreffs der theoret. Folgerungen muß auf das Original verwiesen werden. (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. 43. 605. 1923.) GRIMME.

Walter E. Sanger, *Die Verdampferprobleme in der Seifenindustrie*. Vf. beschreibt die Gewinnung von *Glycerin* als Nebenprod. der Seifenherst. Als gebräuchliche App. kommen die einfach u. doppelt wirkenden Verdampfer in Frage, auf deren Arbeitsweise er näher eingeht. Zum Schluß gibt er eine Formel zur Berechnung des Condensw. an. (Chem. Metallurg. Engineering 29. 478—81. 1923. Chicago.) FRANCKENSTEIN.

P. Kraiss, *Über Versuche mit Wasch- und Bleichmitteln*. Das von der Chemischen Fabrik Pyrgos G. m. b. H., Radebeul unter dem Namen „Zauberin“

als Wasch- u. Bleichmittel in den Handel gebrachte Toluolsulfochloramidnatrium steht in seiner reinigenden Wrkg. zwischen Persil u. Chloralkali, es wirkt nicht so prompt wie Chloralkali, greift aber das Leinen weniger an. Auch beim Kochen der Wäsche ist keine erhebliche Faserschwächung zu befürchten. (Monatsschr. f. Textilind. 38. 224–26. 1923. Dresden.) SÜVERN.

William Stericker, *Der Wert des Natriumsilicats als ein Reinigungsmittel.*

I. Die reinigende Wrkg. hängt ab von der Fähigkeit zu emulgieren, zu befeuchten, schlüpfrig zu machen, auszuflocken, zu lösen u. Schaum zu bilden. Aus seinen Emulgierungsverss. mit Na-Silicaten schließt Vf., daß die gute Emulgierung von Erd- u. Schmierölen vielleicht auf ihren Gehalt an unges. KW-stoffen beruht, daß Mineralöle umso schneller emulgiert werden, je höher das Verhältnis $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ ist, daß die Wrkg. auf verseifbare Öle besser als die des Na_2CO_3 ist, daß als Emulgierungsmittel ein Gemisch aus neutraler Seife u. hoch SiO_2 -haltigem Na-Silicat die Seife allein u. ihr Gemenge mit Na_2CO_3 übertrifft. Diese Mischung mit etwa 0,5% Seife oder auch Na-Silicat allein liefert die besten Ergebnisse bei niedriger Konz. (unter 4%) an Mineralöl. Bei verseifbaren Ölen scheint eine höhere Konz. vorteilhaft zu sein. — Zur B. von beständigem Schaum sind verd. Na-Silicatgg. nur in Ggw. von Mineralölen u. Ton geeignet. Sie machen den Seifenschaum dauerhafter, anscheinend besser als Na_2CO_3 . — Fettige Kittel sind unter Beihilfe von $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3,3\text{SiO}_2$, zuweilen mit diesem allein, gereinigt worden. (Ind. and Engin. Chem. 15. 244–48. 1923. Philadelphia [Pa.]) PETERS.

Paul Becker, *Über die Bromzahl.* Vf. teilt ein vereinfachtes Verf. zur Best. der Bromzahl mit, das darin besteht, daß das Öl in einer dünnen Schicht auf einer Glastafel ausgebreitet, in einem Glasrohr Br-Dämpfen ausgesetzt u. vor- u. nachher gewogen wird. (Ztschr. f. angew. Ch. 36. 539. 1923. Maximiliansau.) JUNG.

W. B. Crandall, *Graphische Berechnung der Saatanalysen.* Vf. entwickelt die Berechnung einer Größe als Funktion zweier bekannter, z. B. einen der 3 Werte für den %-Gehalt Öl in der Saat, Öl im Kern u. Kern in der Saat aus den beiden anderen, auf „nomographischem“ Wege. Mittels dieser Diagramme sollen sich viele Analysenberechnungen viel einfacher zusammenfassen lassen als durch Tabellen. (Cotton Oil Press 6. Nr. 7. 36–38. 1922. Research Laboratory, S. C. O. Co., Savannah, Ga.) ASCHER.

George E. Holm und George R. Greenbank, *Quantitative Beziehungen der Kreisschen Probe.* Die Stärke des Ausfalls der Kreisschen Rk. auf oxydierte Fette ist direkt abhängig von der Menge des absorbierten O_2 . Dagegen ist sie nicht direkt proportional der Ranzidität, da Oxydation u. Ranzidität nicht gleichbedeutend sind. Wenn z. B. ein Fett als ungesätt. Säure nur Ölsäure enthält, so kann durch Autoxydation derselben die Rk. ausgelöst werden. Zur Auslösung der Rk. ist die Anwesenheit von freiem O_2 nicht unbedingt nötig, in manchen Fällen tritt sie bereits durch Belichtung in O_2 -freier Luft ein. (Ind. and Engin. Chem. 15. 1051–53. 1923. Washington [D. C.]) GRIMME.

G. Weber & Co., A.-G., Deutschland, *Gewinnung von Öl aus Früchten besonders Oliven.* Die Früchte werden in sich drehenden Zylindern aus Granit zerkleinert, dann in zylindr. Preßbehälter gebracht, in dem sie abwechselnd mit Preßplatten u. Deckeln aus Faserstoff gelagert werden. Die Preßbehälter laufen, um sie unmittelbar nach dem Auspressen durch inzwischen gefüllte weitere Behälter ersetzen zu können, auf Schienen. Sie sind von siebartigen Hüllen umgeben, welche mittels Scharnier geschlossen u. geöffnet werden. (F. P. 549517 vom 30/3. 1922, ausg. 12/2. 1923.) KÜHLING.

G. Kammermann, Paris, *Gewinnung von Fetten aus Ölsamen, Ölfrüchten u. dgl.* Die Samen oder Früchte werden vor dem Pressen unter n. oder gesteigertem Druck

erhitzt u. danach der Einw. eines Vakuums unterworfen, wobei die ölhaltigen Zellen infolge der Verdampfung der in den Samen etc. enthaltenen Feuchtigkeit zerrissen werden, so daß das Öl oder Fett beim Pressen leichter austritt. Gegebenenfalls kann man das Preßgut auch zunächst mit W. oder Dampf befeuchten. (E. P. 202256 vom 11/10. 1922, Auszug veröff. 3/10. 1923. Pior. 9/8. 1922.) Oe.

René Augustin Fabre, Frankreich, *Ausziehen von Fetten*. Das Ausziehen geschieht mittels h., nicht brennbarer Lösungsm., besonders C₂HCl₂. Das Lösungsm. wird, wie üblich, vom Fett durch Dest. getrennt u. kondensiert, zweckmäßig unter Anwendung eines Wasserverschlusses, durch den hindurch die nicht verdichteten Gase abgeleitet werden. Um die in diesen enthaltenen Reste des Lösungsm. wieder zu gewinnen, werden sie durch Öl geleitet u. aus diesem nach genügender Anreicherung abdest. Die dem ausgelaugten Gut anhaftenden Teile des Lösungsm. werden durch Dest. mit Dampf wiedergewonnen. (F. P. 546932 vom 3/2. 1922, ausg. 27/11. 1922) KÜHLING.

Henri Hug und Louis Granger, Frankreich, *Ausziehen von Ölen, Fetten u. dgl.* Das Ausziehen mittels flüchtiger Lösungsm. geschieht entweder: 1. in einer Anzahl hintereinander geschalteter zylindr. Behälter, denen die auszulauenden Öl, Fett o. dgl. enthaltenden festen Stoffe von oben, das Lösungsm. von unten her zugeführt wird. Letzteres verläßt den Behälter am oberen Ende, während der mehr oder minder vollständig ausgelaugte Rohstoff unten abgezogen wird. Frischer Rohstoff wird an einem Ende der Behälterreihe eingeführt, frisches Lösungsm. am anderen Ende. Nach jedesmaligem Durchlaufen eines Behälters u. vor dem Eintritt in den nächsten Behälter wird der feste Stoff ausgepreßt. Die Lsgg. werden vereinigt u. abdest. — oder: 2. in einem Behälter, der mit einer um eine mittlere Achse angeordneten Schnecke ausgestattet ist, deren äußere Ränder die Behälterwände berühren. In diesen wird der Rohstoff oben eingeführt, während das Lösungsm. von unten her eintritt u. das Gut im Gegenstrom durchzieht. (F. P. 551352 vom 13/5. 1922, ausg. 4/4. 1923.) KÜHLING.

Société Anonyme L'Oxydrique Française, Malakoff (Seine), *Verfahren zum Hydrieren von Fetten und Ölen*. (Holl. P. 8914 vom 12/5. 1920, ausg. 15/8. 1923. F. Prior. 28/5. 1919. — C. 1921. IV. 1241.) OELKER.

Walter Prosser Heskett, Thames, New Zealand, *Härten von Ölen*. (Dän. P. 31127 vom 24/9. 1921, ausg. 15/1. 1923. — C. 1922. IV. 1146) OELKER.

Eugene E. Ayres, jr., Chester, Pa., übert. an: Sharples Specialty Company, Philadelphia, Pa., *Herstellung stabiler Emulsionen aus Speiseölen*. Man löst Stearin in dem erwärmten Öl, kühlt die Lsg. ab, wodurch ein Teil des Stearins ausgefällt wird, u. emulgiert das so behandelte Öl nach Abcheidung des Stearins mit einer geeigneten wss. Fl. (A. P. 1467081 vom 6/12. 1920, ausg. 4/9. 1923.) OELKER.

H. A. Mackay, London, *Emulsionen*. Zur Herst. wss. Emulsionen aus bitumenhaltigen Stoffen, z. B. mexikan. Asphalt, schm. man diese Stoffe u. setzt der Schmelze unter Rühren zunächst 2½—5% einer höheren *Fettsäure* u. dann eine verd. Lsg. von KOH oder NaOH oder N₂CO₃ zu, wobei man eine Temp. von 215—225° F. aufrecht erhält u. das Rühren so lange fortsetzt, bis die Emulgierung erfolgt. Das Rühren der Mischung wird zweckmäßig auch während der Abkühlung fortgesetzt. — Die Emulsionen sollen zum Überziehen oder Imprägnieren von Steinen, Holz, Metall, Filz usw. oder als Bindemittel beim Straßenbau dienen. (E. P. 202021 vom 9/5. 1922, ausg. 6/9. 1923.) OELKER.

H. A. Mackay, London, *Emulsionen*. Zwecks Herst. wss. Emulsionen aus festen oder fl. bitumenhaltigen Stoffen, wie Pech, Teer, Asphalt etc., werden diese Stoffe geschmolzen u. mit 2½—5% einer *Fettsäure* oder der Mischung einer solchen mit Harz oder Harzöl versetzt. Zu dieser M. gibt man alsdann eine verd. (1 bis 2%ig.) Lsg. von KOH oder NaOH oder eines Carbonats u. erhitzt unter bestän-

digem Rühren so lange auf 215–225° F., bis die Emulgierung vollendet ist. — Diese Emulsionen sollen als Bindemittel beim Straßenbau, für Brikettierungszwecke oder als Schutzanstriche für Gegenstände aus Stein, Metall, Holz etc. Verwendung finden. (E. P. 202285 vom 9/5. 1922, ausg. 6/9. 1923) OELKER.

J. H. van der Meulen, Arnhem, Holland, *Vulkanisieren von Fetten u. Ölen*. Man läßt auf Öle in einem luftleer gemachten Behälter Schwefelchloriddämpfe bei gewöhnlicher Temp. einwirken. Das Verf. eignet sich zum Lackieren von Leder, Kunstleder, Kautschukgegenständen, indem man die mit Ölen überzogenen Gegenstände den Schwefelchloriddämpfen aussetzt. Man kann trocknende oder nicht trocknende Öle, wie Rapsöl, Olivenöl, Leinöl usw. verwenden, die auch mit CCl₄, Terpentinöl, Safrol, verd. sein können. (E. P. 201531 vom 21/6. 1923, Auszug veröff. 19/9. 1923. Prior. 31/7. 1922.) FRANZ.

Peter Krebitz, München, *Entseifung von kohlenurem Kalkschlamm*. (Oe. P. 93855 vom 27/5. 1921, ausg. 10/8. 1923. — C. 1923. II. 421.) OELKER.

Paul Léon Eugène Pech, Narbonne, Frankreich, *Seife*. (A. P. 1462243 vom 4/1. 1921, ausg. 17/7. 1923. — C. 1922. IV. 268.) KAUSCH.

Jickman Taeng, London, *Transparente Seife*. Eine Schmelze aus Ölen, Fetten u. Harz wird bei etwa 80° verseift, worauf die entstandene Harzseife in 95%ig. A. gel., etwa 18 Stdn. unter beständigem Rühren auf einer Temp. von 80° u. dann noch 6 Stdn. auf 84° gehalten wird, bevor man sie nach Erniedrigung der Temp. auf 75° filtriert u. in die Formen gießt. (Can. P. 229535 vom 22/6. 1921, ausg. 13/3. 1923.) OELKER.

Charles Ravache, Frankreich, *Seifenstück*. Statt zwei Hälften mit Vertiefungen herzustellen, in diese einen festen leichten Körper einzulegen u. die Masse zu pressen, wird ein Stück durchbohrt u. der leichte Körper eingeführt. (F. P. 25472 vom 10/10. 1921, ausg. 17/3. 1923. Zus. zu F. P. 540904; C. 1923. II. 640.) KÜ.

André Louis Dombre, Frankreich, *Reinigung glycerinhaltiger Laugen*. Die Laugen, z. B. die Unterlaugen der Öl- oder Fettverseifung werden abgekühlt u. filtriert, dann zum Sieden erhitzt, eine von der Härte der Lsg. abhängige Zeit lang im Sieden erhalten, gegebenenfalls auf Temp. zwischen 50 u. 60° abgekühlt, wieder filtriert u. von neuem zum Sieden erhitzt, mit der konz. Lsg. eines Ätzerdalkalis oder auch einer anderen Erdalkaliverb. vermischt, dekantiert, neutralisiert u. eingedampft. (F. P. 551139 vom 1/5. 1922, ausg. 28/3. 1923.) KÜHLING.

Daniel E. Hakes und August Laperou, Calexico, Californien, *Reinigungsmittel*, bestehend aus einem erhitzten Gemisch von Olivenöl, Seifenwurzel-extrakt, Waschpulver, Glycerin, Terpentinöl, NH₃, Soda, W. u. Holzmehl. (A. P. 1461351 vom 17/12. 1919, ausg. 10/7. 1923) FRANZ.

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

M. Trapke, *Perpentol für Baumwolle und andere vegetabilische Fasern*. Angaben über die Verwendung des Perpentols bei der Baumwollbleiche u. -beuche im allgemeinen, in der Schlichterei, Appretur u. Mercerisation. (Ztschr. f. ges. Textilind. 26. 352–53. 359. 1923.) SÜVERN.

Verwendung der Elektrizität zur Arbeit. Es wird auf die verschiedenenartige Anwendung des magnet. Eisens hingewiesen u. auf ein neues Verf. der Kleesamenreinigung aufmerksam gemacht. Der Kleesamen ist häufig verunreinigt durch den sehr schädlichen Flachsseide. Man mischt nun den Samen mit Eisenpulver u. feuchtet ihn an. Hierdurch sondert der Samen der Flachsseide einen Schleim ab, der die Eisenteile festhält. Nach dem Trocknen kann man mittels Magnet den Flachsseidesamen herausholen. (Chem. Metallurg. Engineering 29. 451. 1923.) FKST.

Friedr. von Höble, *Alte Papiermühlen der deutschen Küstenländer*. (Vgl. Papierfabr. 21. 205. Fest- u. Auslandheft 39; C. 1923. IV. 300.) Angaben über eine Windpapiermühle bei Aurich u. Papiermühlen in Ploen, Wittorf u. Rastorf. (Papierfabr. 21. 447—49. 1923.) SÜVERN.

Johannes Teicher, *Vergleichende Untersuchungen über die Arbeitsweise des Kollerganges, des Wurster- und Werner-Pfeiderer-Zerfaserers*. Für die Auflösung von Zellstoffpappen scheint der Kollergang am geeignetsten, da er bereits einen Teil der Holländerarbeit übernimmt, was mikroskop. u. durch Mahlungsgradbest. nachgewiesen werden kann. Bemerkenswert ist dabei das bewirkte erhöhte Reduktionsvermögen des Zellstoffs. Der Wurster Zerfaserer eignet sich wohl mehr zur Auflösung von Ausschuß u. Altpapier, da er die Gefahr des Totmahls abhält. Der Werner-Pfeiderer-Zerfaserer scheint eine Mittelstellung zwischen beiden einzunehmen. (Papierfabr. 21. 469—71. 1923.) SÜVERN.

Robert B. Wolf, *Papierbreiseivorrichtungen. — Abscheidung von in Flüssigkeiten befindlichen festen Substanzen*. Vf. beschreibt die drei heute in der Papierindustrie gebräuchlichen Siebvorr. u. zwar Abscheider mit senkrechten Scheidewänden, Zentrifugal- u. rotierende Abscheider, welche dazu dienen, harte Faserbündel, Metallteile u. dgl. aus der Pülpe zu entfernen. Die erstere Apparatur wird beim Sulfit- bzw. Sulfatprozeß gebraucht, wo lange Fasern abzusieben sind, die zweite Type wird besonders zum Absieben von kurzen Fasern angewandt. (Chem. Metallurg. Engineering 29. 450—51. 1923. New York.) FRANCKENSTEIN.

J. H. Mac Mahon, *Bleichflüssigkeiten aus flüchtigem Chlor*. Beschreibung einer von MATHIESON angegebenen Einrichtung zur Herst. von Bleichlaugen für Zellstoff u. Papier, bei der das fl. Cl₂ durch eine Rohrschlange geleitet wird, die in der NaOH- oder Ca(OH)₂-Lsg. liegt. Die beim Verdunsten auftretende Kälte setzt die Temp. der Bleichlauge herab u. verhindert Zers. Vom unteren Teil des Gefäßes wird das Cl₂ mit der Lsg. einer Umlaufvorr. zugeführt. (Oil, Paint, Drug Reporter 24. 9; Chem. Trade Journ. 73. 424—25. 1923.) SÜVERN.

Rudolf Sieber, *Zur Kenntnis der Zellstoffe*. Es wird gezeigt, wie mit Hilfe der Lignin- u. Pentosanbest. vor u. nach der Behandlung mit Ba(OH)₂ u. in Verb. mit dem Zahlenergebnis dieser selbst der Gehalt des Zellstoffs an wahrer baryt-resistenter Cellulose u. an barylöslicher, leicht abbaufähiger ermittelt werden kann. Sulfit- u. Sulfatzellstoffe unterscheiden sich wesentlich im Verhältnis beider Cellulosegruppen, eine Eigenschaft, die mit durch die Herstellungsverf. begründet sein dürfte. (Papierfabr. 21. 453—54. 1923 Kramfors.) SÜVERN.

John I. Case, *Herstellung von mechanisch aufbereitetem Holzstoff*. Vf. beschreibt nach einer Übersicht über die Zus. des Holzes eine durch hydraul. Druck zu betätigende Holzzerkleinerungsanlage zwecks Gewinnung von Holzstoff, mit der es möglich ist, ligninfreie Cellulose zu erhalten. (Chem. Metallurg. Engineering 29. 439—40. 1923. Saratoga Springs N. Y.) FRANCKENSTEIN.

K. Leuchs, *Zur Kenntnis des Reifevorgangs der Viscose*. Beim Reifen der Viscose bleibt, wie quantitativ nachgewiesen werden konnte, das Verhältnis CS₂ : Zellstoff konstant. Der Reifevorgang beruht also wohl nicht auf einer chem., sondern auf kolloidchem. Umwandlung der Viscose. (Chem.-Ztg. 47. 801. 1923. Zehlendorf.) SÜVERN.

Fine Cotton Spinners & Doublers Association, Ltd., und M. Cunningham, *Mercerisieren, Bleichen, Färben von Baumwolle*. Man setzt den Bädern CH₃OH zu, hierdurch wird die Oberflächenspannung herabgesetzt u. das Eindringen der Fl. in die Faser erleichtert. (E. P. 202057 vom 16.5. 1922, ausg. 6/9 1923.) FRANZ.

Runge-Werke Akt.-Ges., Spandau, *Imprägnieren von Fasern, Faser- und Zellstoffen, Geweben, Papier und ähnlichen Stoffen mit Kautschuk*, dad. gek., daß anstatt

der üblichen Aufquellungen als Imprägnierungsmittel wirkliche Lsgg. von Kautschuk verwendet werden, die dadurch erhalten sind, daß man Aufquellungen von Kautschuk in Kautschuklösungsm. mit oder ohne Zusatz von Depolymerisierungsmitteln längere Zeit auf höhere Temp. erhitzt; 2. daß die Kautschuklsgg. benutzt werden, welche bei der Herst. von Kautschukregeneraten nach einem Lösungsverfahren als Zwischenprodukt erhalten werden. 3. Verf. zur Herst. von wasser-dichten Geweben, Kleidungsstücken o. dgl., dad. gek., daß Fäden aus den üblichen Spinn- oder Ersatzfasern, Papier o. dgl. mit wahren Kautschuklsgg. gemischt, nach Anspruch 1 u. 2 imprägniert oder daß Fasern so imprägniert u. Fäden verarbeitet werden, worauf die imprägnierten Fäden in üblicher Weise verwebt werden. — Bei der Anwendung der dünnflüssigen Lsgg. werden, die Fasern bis ins Innerste von Kautschuk durchsetzt. Die aus den mit Kautschuklg. getränkten Garnen hergestellten Gewebe sind wasserundurchlässig u. gasdurchlässig. (D. R. P. 383431 Kl. 8k vom 22.3. 1919, ausg. 13/10. 1923.) FRANZ.

George W. Kramer, Chicago, Illinois, *Wasserdichtmachende Masse*, bestehend aus Wachs, Aluminiumoleat u. Terpentinöl. Zur Herst. einer wss. Emulsion vermischt man die geschmolzene M. mit einer wss. Seifenlsg., gibt ein unl. Metall-eise bildendes Metallsalz zu u. versetzt nach dem Abkühlen mit einem Verdünnungsmittel. (A. P. 1460251 vom 31/8. 1921, ausg. 26/6. 1923.) FRANZ.

Albert Schmidt, Paris, Frankreich, *Wasserdichtmachende Masse*, bestehend aus einer Lsg. von chloriertem Mineralwachs u. Terpentinöl. (A. P. 1462381 vom 31/10. 1922, ausg. 17/7. 1923.) FRANZ.

A. Eichengrün, Berlin-Grünwald, *Feuersichermachen*. Als Mittel zum Feuersichermachen dienen Mischungen von Lsgg. von NH₄Br einerseits u. von NH₄-Salzen der H₃PO₄, H₃BO₃ o. dgl. andererseits. Zum Löschen von Bränden bringt man mit diesen Mischungen beladene Stoffe auf oder in die Nähe der brennenden Gegenstände. Die Mischungen können außer den genannten Verbb. noch wasseranziehende Stoffe wie Glycerin, Glucose, Milchsäure u. dgl. enthalten. (E. P. 202302 vom 3/8. 1923. Auszug veröff. 10/10. 1923. Prior. 10/8. 1922.) KÜHLING.

Frank Alvin Wright, Hutchinson, Kansas, *Tränken von Staublappen*. Das Imprägnierungsmittel besteht aus einem Gemisch von Rohöl, Gasolin, rohem Leinöl u. Cassiaöl. (A. P. 1461170 vom 11/5. 1921, ausg. 10/7. 1923.) FRANZ.

Lester Kirschbraun, Chicago, Illinois, *Imprägnierungsmittel für Gewebe*. Man vermischt W. mit kolloidalem Ton, gibt geschmolzenes Bitumen zu u. fügt zu der erhaltenen Emulsion einen bei gewöhnlicher Temp. fl. KW-stoff. (A. P. 1461445 vom 5/10. 1921, ausg. 10/7. 1923.) FRANZ.

Ferdinand Schoeller, Opladen b. Köln, übert. an: Karl R. Paul, Frankenberg, Sachsen, *Behandeln von Rosthaargeweben* mit einem Harz, Sulfitablauge, die 50% Leim enthält. Das ausgepreßte Gut wird mit einer 10%ig. Alaunlsg. behandelt u. getrocknet. (A. P. 1469023 vom 2/9. 1921, ausg. 25/9. 1923.) KAUSCH.

William C Geer und John B. Dickson, Akron, Ohio, übert. an: The B. F. Goodrich Company, New York, *Masse zum Behandeln von Faserstoffen*. Man behandelt ein erhitztes Gemisch von Paraffin u. Harz mit einem Oxydationsmittel. löst in der geschmolzenen M. Kautschuk u. setzt Ricinusöl zu. (A. P. 1470073 vom 21/11. 1922, ausg. 9/10. 1923.) FRANZ.

Percy Waentig und Richard Ziegenbalg, Dresden, *Behandlung von Pflanzenfasern mit Chlor*, 1. dad. gek., daß man fl. Cl₂ anwendet. — 2. dad. gek., daß das fl. Cl₂ in einer wss. Aufschwemmung des Pflanzenmaterials zur Dest. gebracht u. das Reaktionsgefäß im wesentlichen auf etwa 30° gehalten wird. — 3. dad. gek., daß das Pflanzenmaterial in einer Salzlsg. suspendiert ist. (D. R. P. 380942 Kl. 29b vom 6/4. 1922, ausg. 13/9. 1923.) KAUSCH.

Albert Otto Trostel, Milwaukee, V. St. A., *Textilstoff durch Behandlung tierischer Fasern mit verdünnten alkalischen Flüssigkeiten bei niedriger Temperatur.* (D. R. P. 380940 Kl. 29b vom 3/3. 1921, ausg. 13/9. 1923. — C. 1922. IV. 1111)

KAUSCH.

Hans Müller, Reichenberg, *Spinnfasern.* Getrocknete Iridaceenblätter werden in schwacher Ätznatronlauge gekocht u. die hierdurch bloßgelegten Fasern sodann ausgewaschen, getrocknet u. cottonisiert oder auf Flachs- oder Leinenspinnereimaschinen verarbeitet. (Oe. P. 86516 vom 12/1. 1918, ausg. 10/12 1921.) KAUSCH.

Paul Kraus, Dresden, *Herstellung von besonders reinem, glänzendem und feinem Flachs oder Hanf*, dad. gek., daß man den nach der bekannten alkal. Warmwasserröste erhaltenen Schwingflachs bezw. Hanf mit h. W. von Klebstoffen u. Verunreinigungen befreit, wobei man auch gleichzeitig die Bleiche vornehmen kann. — Die Erzeugnisse sind nicht nur glänzender u. feiner als die in neutraler oder saurer Fl. gerösteten Fasern, sondern lassen sich auch in kürzerer Zeit bleichen. (D. R. P. 382513 Kl. 29b vom 27/5. 1922, ausg. 4/10. 1923.) KÜHLING.

Textilaufrüstungs-Gesellschaft m. b. H., Crefeld, *Weitererschwerung nach dem Zinnphosphatsilicatverfahren erschwelter Seide*, dad. gek., daß man die erschwerte Seide mit Alkalisalzen nachbehandelt u. dann mit Blauholzextrakt u. dgl. weiter erschwert. — Als Alkalisalze kann man Na-Phosphat, -Borat, -Arsenat, -Ferrocyanat usw. verwenden. Die in üblicher Weise erschwerte Seide kann nach Behandlung mit einer Na₂HPO₄-Lsg. von 7° Bé. bei 60° mit unoxydiertem Blauholzextrakt unter Zusatz von Seife weiter erschwert werden. (D. R. P. 383902 Kl. 8m vom 18/3. 1922, ausg. 20/10. 1923.) FRANZ.

Zellstofffabrik Waldhof und Adolf Schneider, Mannheim-Waldhof, *Beschickung von Zellstoffkochern und ähnlichen Behältern.* (Oe. P. 87010 vom 28/6. 1920, ausg. 25/1. 1922. D. Prior. 4/4. 1919. — C. 1921. IV. 1284.) KAUSCH.

John C. Baker, Nutley, N. J., *Bleichen von Papierbrei.* Papierbrei wird mit einem Cl-entwickelnden Mittel gebleicht, nach Beendigung des Bleichvorgangs das nicht verbrauchte akt. Cl₂ in unwirksame Verb. übergeführt u. die Mischung angesäuert. (A. P. 1468693 vom 7/1. 1922, ausg. 25/9. 1923.) KÜHLING.

Samuel H. Parrish, übert. an: S. H. Parrish Company, Chicago, *Mischung zur Behandlung von Papier.* 1 Teil Sojabohnenöl wird mit 3 Teilen CCl₄, 8 Teilen Koniferenharz u. 4 Teilen Terpentin gemischt. (A. P. 1468831 vom 6/2. 1922, ausg. 25/9. 1923.) KÜHLING.

Albert L. Clapp, Danvers, Mass., *Wasserdichtes Papier.* Ein mit Ca(OH)₂ innig gemischter Zellstoffbrei wird mit fein verteiltem Montanwachs im Holländer gemischt, ein Fällungsmittel zugegeben, die M. zu sehr dünnen Lagen verarbeitet u. mit diesen das wasserdicht zu machende Papier belegt. (A. P. 1468959 vom 12/6. 1922, ausg. 25/9. 1923.) KÜHLING.

H. J. Valentine und E. W. Simpson, Dundee, *Überziehen von Papier o. dgl.* Das zu überziehende Gut wird mit W. bedeckt, in dem etwas Stärke gel. sein kann, das W. mit einer gegebenenfalls mit Gummi, Harz, Aceton oder A. vermischten Lsg. von Nitro- oder Acetylcellulose in Amylacetat o. dgl. überschichtet, das Lösungsm. verdampft u. das Papier herausgehoben. (E. P. 202835 vom 25/2. 1922, ausg. 20/9. 1923.) KÜHLING.

Exportingenieure für Papier und Zellstofftechnik Ges., Berlin, *Abwaschbares Papier* für Mappen u. dgl. wird erhalten durch Tränken von Bobpapier mit einer wss. Lsg. von tier. Leim, Casein o. dgl., Pressen des mit dieser Lsg. getränkten Papiers mittels Rollen, zweckmäßig innerhalb der Lsg. u. Behandeln der M. mit Formalin, Alaun o. dgl. Mitverwendung von Ätzalkali oder Säuren, wie Milchsäure beschleunigt das Verf. Um das so erhaltene Papier feuerbeständig zu machen, wird es durch eine Lsg. von NH₄-Phosphat, (NH₄)₂SO₄ oder ZnCl₂ gezogen.

Für Verpackungszwecke wird gekrimptes Papier verwendet. Ein Papier von schwammartigem Gefüge wird erhalten durch Überziehen gekrimpten Papiers mit weichem, gemäß obigem Verf. behandeltem Papier. (K. PP. 202883 u. 202884 vom 25/10. 1922, ausg. 20/9. 1923.)

KÜHLING.

Isidor Kitsee, Philadelphia, *Auflösen von Cellulose* durch Zerkleinern in Ggw. von Cu u. NH₃. (A. P. 1390995 vom 18/10. 1919, ausg. 20/9. 1921.) KAUSCH.

Harry P. Bassett, Cynthiana, Kentucky, *Celluloseacetat*. Man behandelt Cellulose mit einem Acetylierungsgemisch von 300 Tln. 80%ig. Acetanhydrid, 1200 Tln. eines Steinkohlenteerprod. u. 10 Tln. H₂SO₄, scheidet das Celluloseacetat ab. Aus der zurückbleibenden Mischung wird das Steinkohlenteerprod. abdest. u. nach dem Zusatz von SCl₂, Cl₂ eingeleitet, das gebildete Acetylchlorid wird mit Natriumacetat in Acetanhydrid übergeführt. (A. P. 1466329 vom 11/5. 1921, ausg. 28/8 1923.)

FRANZ.

George A. Richter und Douglas H. Mc Murtrie, übert. an: Brown Company, Berlin, *Verwertung von Zellstoffablauge*. Eingedickte Sulfatzellstoffablauge wird mit Schwefel vermischt, die Mischung verbrannt, u. der geschmolzene Rückstand zwecks Verwertung gesammelt. (A. P. 1469960 vom 4/11. 1920, ausg. 9/10. 1923.)

KÜHLING.

Henri Jean Baptiste Hennion, Frankreich, *Zellstoff aus Meeressalgen*. Die gereinigten Algen werden mit 2%ig. Alkalilauge, 5%ig. Mineralsäure oder mit Meerw. 2—4 Stdn. unter einem Druck von 2—4 Atm. erhitzt u. der ungel. Anteil mit w. W. ausgewaschen. Zwecks Herst. einer spinnbaren Lsg. soll das Erzeugnis mit CS₂ u. kaust. Alkali behandelt werden. (F. P. 558039 vom 18/2. 1922, ausg. 20/8. 1923.)

KÜHLING.

Trygve Kittelsen, Christiania, und Erling Kittelsen, Eidsvold, Norwegen, *Verfahren und Einrichtung zur Herstellung von Halbcellulose*. (Os. P. 88950 vom 23/4. 1919, ausg. 10/7. 1922. N. Prior. 20/1. 1919. — C. 1921. II. 461.) KAUSCH.

Guillaume Fournet, Frankreich, *Bindemittel. Celluloid* oder ein Lack einerseits u. ein Harz, z. B. Kopal, andererseits werden unter Zusatz eines Erhaltungsmittels, wie Bleiweiß, Hg-Salz, Salicylat o. dgl., in einem geeigneten Lösungsm., z. B. Aceton, Amylacetat o. dgl. gel. u. die Lsgg. vereinigt. (F. P. 556355 vom 28/12. 1921, ausg. 19/7. 1923.)

KÜHLING.

Courtaulds Limited, London, *Fäden, Bänder u. dgl. aus Cellulose*. Kurse Ref. nach E. P. 181901; C. 1922. IV. 850 u. A. P. 1446301; C. 1923. II. 1223. Nachzutragen ist, daß als die Oberflächenspannung der Viscoselsg. herabsetzende Stoffe außer Na-Oleat auch Na-Resinat u. CH₃(NH₂)CO₂Na verwendet werden können. Es wird so die Bruchgefahr u. B. von Viscosökügelchen vermieden u. ein gleichmäßiger Faden gewonnen. Das Fällbad kann z. B. H₂SO₄, Na₂SO₄, Glykose u. geringe Mengen eines Zn-Salzes enthalten. (D. R. P. 381020 Kl. 29b vom 13/4. 1922, ausg. 14/9. 1923. E. Prior. 29/4. 1921.)

SCHALL.

Paul Kraus und Percy Waentig, Dresden, *Verwendung von kotonisierter Flachs- und Hanffaser zur Herstellung von Kupferoxydammoniakcelluloselösungen*, dad. gek., daß man die nach Patent 328034 (C. 1921. II. 79) hergestellten kotonisierten Fasern in bekannter Weise in Kupferoxydammoniak löst. — Nach anderen als nach dem Verh. des Patents 328034 gewonnene kotonisierte Faser ist in Kupferoxydammoniak nur unvollkommen l. u. deshalb für die Herst. von Kunstseide nicht verwendbar. (D. R. P. 382514 Kl. 29b vom 5/11. 1922, ausg. 4/10. 1923.) KÜ.

Deutsche Sprengstoff-Act.-Ges., Hamburg, *Umwandlung von hochviscose Lösungen liefernden Nitrocellulosen in solche, die weniger viscose Lösungen liefern*, dad. gek., daß man die Nitrocellulosen mit verd. Säure oder mit verd. Säuregemischen bei erhöhter Temp. behandelt. — Man erwärmt Nitrocellulose mit säurehalt. W. mit 1,5% HCl u. 1% HNO₃, 3 Stdn. auf 100°; die so behandelte Nitro-

cellulose besitzt einen wesentlich verminderten Viscositätsgrad u. erhöhte Reinheit. (D. R. P. 383184 Kl. 39b vom 17/12. 1920, ausg. 11/10. 1923.) FRANZ.

Emile Bronnert, Mülhausen, Frankreich, *Kunstseide*. (A. P. 1463793 vom 25/8. 1921. ausg. 7/8. 1923. — C. 1922. II. 539 [F. P. 521997].) KAUSCH.

Emile Bronnert, Mülhausen, Frankreich, *Kunstseide*. (A. P. 1464805 vom 13/9. 1920, ausg. 14/8. 1923. — C. 1922. IV. 964 [Schwz. P. 94420].) KAUSCH.

Charles Wilfred Palmer u. William Alexander Dickie, Spondon, England, übert. an: Henry Dreyfus, London, *Herstellung von Garn und Filmen aus Acetylcellulose*. Acetylcelluloselg. wird in die wss. Lsg. eines Stoffes (Aceton) eingebracht, durch welchen die Acetylcellulose zum Koagulieren u. Aufquellen gebracht wird. (A. P. 1467493 vom 20/12. 1921, ausg. 11/9. 1923.) KAUSCH.

H. Jentgen, Berlin, *Fäden aus Viscose*. (Schwed. P. 54031 vom 14/11. 1921, ausg. 14/3. 1923. D. Prior. 15/11. 1920. — C. 1923. II. 276.) KAUSCH.

Erich Schülke, Hannover, *Beschleunigung und Erleichterung der Bereitung verspinnbarer Celluloselösungen*, dad. gek., daß die in knetbaren MM. vorliegenden kolloiden Stoffe in Stränge, Bänder oder Fäden unterteilt, in das im Lösegefäß in Bewegung gehaltene Lösungsm. eingepreßt werden. (D. R. P. 384404 Kl. 29b vom 30/4. 1921, ausg. 29/10. 1923.) KAUSCH.

Emile Bronnert, Mulhausen, Frankreich, *Feinste Viscoseseide aus weitgehend gereifter Viscose*. (Schwz. P. 91827 vom 17/3. 1920, ausg. 16/11. 1921. — C. 1922. IV. 1112. [Os. P. 88649].) KAUSCH.

Erich Schülke, Hannover, *Kunstfäden, insbesondere Stapelfaser aus Celluloselösung*. (Schwz. P. 92664 vom 27/12. 1920, ausg. 16/1. 1922. D. Prior. 17/5. u. 2/10. 1920. — C. 1922. IV. 851.) KAUSCH.

Adriaan O. H. Trivelli, übert. an: Eastman Kodak Company, Rochester, New York, *Celluloseäthermassen*, bestehend aus Celluloseäther, einem einwertigen aliphat. Alkohol u. Xylol. (A. P. 1458266 vom 2/2. 1922, ausg. 12/6. 1923.) FR.

John M. Donohue und Edward S. Farrow jr., übert. an: Eastman Kodak Company, Rochester, N. York, *Celluloseätherfilme*, bestehend aus einem Celluloseäther u. einem hochad. Stabilisator, der den Film auch nach längerem Erhitzen auf 65° noch biegsam erhält, u. flüchtigen Lösungsmm. (A. P. 1460097 vom 8/2. 1923, ausg. 26/6. 1923.) FRANZ.

Archibald D. St. John, Maplewood, New Jersey, *Celluloseestermassen*. Als Gelatinierungsmittel benutzt man Monokresyldiphenylphosphat, Kp.₇₆₀, 400°. (A. P. 1462306 vom 22/5. 1922, ausg. 17/7. 1923.) FRANZ.

Stewart J. Carroll, übert. an: Eastman Kodak Company, Rochester, New York, *Celluloseätherlösungen und -massen*, bestehend 1. aus Celluloseäther u. Acetonöl; 2. aus Celluloseäther u. einem Gemisch von Benzoesäuremethylester u. einem niederen einwertigen aliphat. Alkohol. (A. PP. 1469812 vom 1/4. 1921 u. 1469813 vom 5/4. 1921, ausg. 9/10. 1923.) FRANZ.

Irving C. Matthews, übert. an: Eastman Kodak Company, Rochester, New York, *Celluloseäthermassen*. Man benutzt eine Lsg. von in W. unl. Äthercellulose in einem Gemisch von 10—75 Tln. β -Chloräthylacetat mit 20—25 Tln. Bl. (A. P. 1469816 vom 26/12. 1922, ausg. 9/10. 1923.) FRANZ.

Paul C. Seel, übert. an: Eastman Kodak Company, Rochester, New York, *Celluloseäthermassen*. Man benutzt eine Lsg. von in W. unl. Äthylcellulose 1. in einem Gemisch von 25 Tln. Butylacetat u. 75 Tln. CH₃OH; 2. in einem Gemisch von Mesityloxyd, Methylacetat u. CH₃OH. (A. PP. 1469825 u. 1469826 vom 5/1. 1923, ausg. 9/10. 1923.) FRANZ.

William B. Webb, übert. an: Eastman Kodak Company, Rochester, New York, *Celluloseätherlösungen und -massen*. Man löst Celluloseäther 1. in einem

Gemisch von Benzoesäureäthylester u. einem niederen einwertigen Alkohol, 2. im Benzylacetat. (A. P. 1469862 u. 1469863 vom 5/4 1921, ausg. 9/10. 1923.) FR.

Paul C. Seel, übert. an: Eastman Kodak Company, Rochester, New York, *Herstellung von Alkalicellulose*. Das Gemisch von NaOH, Cellulose u. W. wird zu dichten Lagen gepreßt; die dann gebrochen u. gemahlen werden. (A. P. 1469824 vom 27/1. 1923, ausg. 9/10. 1923.) FRANZ.

Johannes M. Kessler, West Orange, und Virgil B. Sease, Newark, New Jersey, übert. an: E. I. du Pont de Nemours & Company, Wilmington, Delaware, *Celluloseacetat*. Man preßt ein Gemisch aus Eg. u. Acetanhydrid unter so hohem Druck durch Cellulose, daß sie mit der erforderlichen Menge Fl. gesätt. ist; die so getränkte Cellulose wird dann acetyliert. (A. P. 1466401 vom 14/5. 1919, ausg. 28/8. 1923.) FRANZ.

William G. Lindsay, Newark, übert. an: The Celluloid Company, New Jersey, *Nitrocellulosefilme*. Man schneidet die Filme aus einem Block, der aus einer M. aus 100 Teilen Nitrocellulose u. einem Überschuß von 60 Teilen eines arom. Esters besteht. (A. P. 1468820 vom 16/2. 1920, ausg. 25/9. 1923.) FRANZ.

Raimund J. Löffler, Dresden, übert. an: William L. Voigt, New York, *Masse zur Herstellung von Fasern, Filmen und Kunstleder*, bestehend aus *Lignosulfosäure* u. einem Eiweißstoff. (A. P. 1464949 vom 31/3. 1921, ausg. 14/8. 1923.) KAUSCH.

Carl Jäger G. m. b. H., Düsseldorf, Erfinder: Franz Pohl, *Kunstmassen*, bestehend aus Fe-, Cu-, Mg-, Zn-Naphthenaten unter Zusatz geeigneter Füllmittel. — Die Naphthenate können große Mengen von Füllstoffen, Lithopone, Schwerspat, Korkmehl, Sägemehl, Metallpulver usw. aufnehmen. Die MM. sind wasserabstoßend, antisept., bei höherer Temp. formbar, bei niederer Temp. fest, sie können als Ersatz für Linoxym bei Herst. von *Linoleum*, Linkrusta, *Kunstleder*, als *Kitt* u. *Leim* für Glas, Holz, Metall u. Stein, als *Siegellack* usw. benutzt werden. (D. R. P. 383815 Kl. 39 b vom 27/4. 1921, ausg. 18/10. 1923.) FRANZ.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen, *Herstellung von plastischen und elastischen Massen*, wie celluloidartigen MM. Lacken, Imprägnierungs- u. Isoliermittel, Ketten, Klebmitteln, Harzen u. dgl., darin bestehend, daß man Aralkyläther der Cellulose, mit oder ohne Anwendung geeigneter Lösungsm., sowie Zusätze verwendet. — Die MM. sind unempfindlich gegen W. (D. R. P. 384007 Kl. 39 b vom 14/10. 1917, ausg. 20/10. 1923.) FRANZ.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

David Brownlie, *Die Verflüssigung von Kohle. Der Hydrogenierungsvorgang nach Bergius*. Kurzer Bericht über den gegenwärtigen Stand dieses Verf., bei dem H unter außerordentlich hohen Drucken auf Kohle einwirkt, wobei diese in eine dickfl., Rohpetroleum ähnliche M. verwandelt wird. (Chem. Trade Journ. 73. 248 bis 249. 1923.) RÜHLE.

P. Dekker, *Bildung eines Abdampfrückstandes in Xylol*. Beim Kochen von 100 ccm von 2 Xylolsorten wurde nach 4 bzw. 8 bzw. 12 bzw. 24 Stn. B. von 2,56—3,24 bzw. 3,44—3,69 bzw. 3,96—4,19 bzw. 4,79—5,33 g nichtflüchtigem Rückstand (F. 105—120° [unscharf], N nicht vorhanden, S höchstens in Spuren) beobachtet, nicht aber beim Erwärmen auf dem Wasserbade. Ähnlich wie bei der Beobachtung von SMITH u. COOKE (U. S. Bureau of Mines, Publication Serial No. 2394, Sept. 1922) an *durch Crackung gewonnenem Ben.*, das reichliche Mengen ungesätt. Bestandteile enthält, handelt es sich anscheinend um Polymerisationen unter dem Einflusse von Aldehyden, die auch im vorliegenden Xylol nachgewiesen wurden. Durch Ausschütteln mit W. ließ sich der gebildete Stoff ebensowenig wie durch NaOH, entgegen den Angaben von SMITH u. COOKE, entfernen, wohl

aber weitgehend durch zweimaliges Ausschütteln mit 1% konz. H_2SO_4 , bei nachfolgender Waschung mit W. (Chem. Weekblad 20. 575—77. 1923. Delft, Rijksrubberdienst.) GROSZSFELD.

E. H. Bird, *Einiges über die neueste Entwicklung in der Gasreinigung*. Die Verbreitung des Na_2CO_3 -Prozesses hat zur Vervollkommnung der Absorptionstürme (Sodalg.) u. der Füllstoffe der Türme beigetragen. Die Wasser-, Kohlen- u. Naturgasreinigung wird dabei erwähnt u. Betriebsbeispiele der Seaboard By-Products Coke Co., der Battle Creek Gas Co., der Rochester-, Wisconsin- u. Pacific-Gas & Electric Co., sowie der Indiana Coke & Gas Co. gegeben. (Chem. Metallurg. Engineering 29. 16—18. 1923. Pittsburgh [Pa.]) WILKE.

Ein neues Heizgas für die chemische Industrie. Es ist Acetylenpreßgas, dessen Herst. in sog. „Weko“-App. an Hand zweier Abbildungen erläutert wird. (Chem. Ztg. 47. 316. 1923.) RÜHLE.

Carl O. Johns, *Die Geschichte und der gegenwärtige Stand der Petroleumchemie*. Zusammenhängende Darst. über die ersten geschichtlichen Kenntnisse vom Petroleum, die bahnbrechende Unters. SILLIMANS, neuere Forschungen, die Zus. des Erdöles, den Crackvorgang u. neue Möglichkeiten der Petroleumforschung. (Ind. and Engin. Chem. 15. 446—49. 1923. Elizabeth N. Y., Standard Oil Comp.) GROSZF.

G. Batta, *Der Petroleumcrackprozeß* Vf. gibt eine Zusammenstellung über die einzelnen Verff. des Crackens von Petroleum. (Journ. Pharm. de Belgique 5. 261 bis 264. 1923. Lüttich.) FRANCKENSTEIN.

Gustav Egloff und Jacque C. Morrell, *Reinigungspraxis der Crackdestillate des Petroleum*. Vff. kommen nach Beschreibung der üblichen Reinigungsmethoden zum Vorschlage folgender Reihenfolge der anzuwendenden Mittel, wenn man die besten Ergebnisse erzielen will. Öl mit geringem S-Gehalt: 66° Bé. H_2SO_4 , Waschen mit W., konst. Waschen u. wieder Waschen mit W. u. Dampfdest. Bei Ölen mit S-Verbb. wird dieselbe Reihenfolge, nur mit mehr Bleiglätte u. kaust. Soda angewandt. Geben vorstehende Verff. kein einwandfreies Petroleum, so wird die Behandlung mit viel Bleiglätte u. kaust. Soda vor der H_2SO_4 -Raffination unter Zusatz von S ausgeführt. (Chem. Metallurg. Engineering 29. 53—54. 1923. Universal Oil Products Co., Chicago.) WILKE.

F. A. Howard und N. E. Loomis, *Die Wirkung von Raffinationsproblemen auf Motorbrennstoffergänzungen*. Bei der Raffination des Roherdöles gehen noch immer gewaltige Mengen hochflüchtiger Anteile verloren, was man zu vermeiden versuchen muß durch gute Dichthaltung der Leitungen u. Raffinationsanlagen, durch Wiedergewinnung der fl. KW-stoffe aus den Raffinationsgasen u. durch Verhinderung der beim Lagern entstehenden Verluste, die im Mittel etwa 6% jährlich betragen, ein Betrag, der durch Überschichtung mit *Sealite*, einem schaumartigen Gemisch von W., Glucose, Maisstärke, Glycerin, Leim u. $CaCl_2$, mit Luft, auf etwa $\frac{1}{2}$ vermindert werden kann. (Ind. and Engin. Chem. 15. 482—83. 1923. New York, Standard-Oil-Comp. of New Jersey.) GROSZSFELD.

Henry A. Gardner, *Alkohol als Motorbrennstoffbestandteil*. Den zu stellenden Anforderungen entspricht gut ein Gemisch von 30% absol. A. u. 70% Gasolin. Der verwendete A. muß entwässert, frei von Aldehyden u. anderen gummibildenden Stoffen sein u. darf nicht über 0,01 g Säure in 100 ccm u. nicht über 0,006 g nichtflüchtige Stoffe enthalten. Beim Verdampfen auf Cu-Blech darf keine Verfärbung auftreten. Zur Aufbewahrung des Gemisches hat sich *Al als Tankmaterial* bewährt, bei Ausscheidungen von W. wird es aber stark angegriffen. Da A. stark hygroskop. ist, muß Berührung mit W. enthaltender Luft gut vermieden werden, zumal der Trübungspunkt des Gemisches von -46° bis -60° schon bei Ggw. von 0,5% W. auf -10° steigt. (Ind. and Engin. Chem. 15. 483—85. 1923. Washington, D. C., Bureau of Aeronautics.) GROSZSFELD.

W. K. Lewis, *Verbrennungsschemie in Öfen mit Kohlenfeuerung.* Die Analyse der in verschiedener Höhe der brennenden Feuerschicht entnommenen Gase eines mit Koks geheizten Ofens führt zu typ. Kurven (Abb. im Original, Ordinate = %-Gehalt des betreffenden Gases, Abszisse = Abstand vom Rost) für O₂, CO₂ u. CO, woraus sich folgende Schlüsse ziehen lassen: Die erste Rk., $C + O_2 = CO_2$, ist lediglich begrenzt durch den Diffusionswert des O₂ durch die ständige Gasatmosphäre um das glühende Kohlentelchen. CO wird nicht direkt aus O₂ u. Kohle gebildet, sondern nur indirekt durch Red. von CO₂; daher ist die Menge des entstehenden CO proportional dem vorhandenen CO₂. Der Begrenzungsfaktor der gebildeten CO-Menge ist nicht Diffusion, sondern der spezif. Betrag der chem. Rk. Bei unendlich dickem Feuerungsbett erreichen die Kurven für O₂ u. CO₂ schließlich ein Gleichgewicht. Der Verbrennungsgrad von Kohle auf einem Rost ist allein der zugeführten O₂-Menge proportional. — Bei der Feuerung von Kohlen tritt zunächst Verkoking ein, wobei der Koks zurückbleibt u. die obigen Erscheinungen liefert. Werden nun aber die bei der Kokung austretenden KW-stoffe ungeäbt, Art bei Abwesenheit von O₂ erhitzt, so scheidet sich Kohle oder Ruß ab. Bei Ggw. von O₂ kann Rußbildung nicht auftreten; anderseits darf die O₂-Menge wegen des sonst eintretenden Temperaturabfalles das eben nötige Maß nicht überschreiten. Ähnlich verhält es sich bei der Zuführung der richtigen O₂-Menge, um alles CO eben zu verbrennen. Die Schwierigkeit dieser Aufgabe, nämlich die eben nötige Menge Luft mit den gasförmigen Prodd. zu mischen, ist der wirkliche Grund, weshalb Ölfeuerungen an Heizwrkkg. den Öfen mit Kohlenfeuerung überlegen sind. (Ind. and Engin. Chem. 15. 502—3. 1923. Cambridge, Mass., Inst. of Technology.)

GROSZFIELD.

Wilbert J. Huff, *Kohlenteer als Brennstoffquelle für innere Verbrennungsmaschinen.* Die Zus. des Teers, die Verwendung von Naphthalin, den schweren Teerölen u. von Rohteer in Explosionsmotoren, ferner die Verwertung von Kohlenteerpech werden erörtert. Auf Verss. zur unmittelbaren Verwendung von Pech zur Gasbereitung wird hingewiesen. (Ind. and Engin. Chem. 15. 485—88. 1923. Pittsburgh, Mellon Institute.)

GROSZFIELD.

Ch. Legrand, *Der nationale Brennstoff, Untersuchung über seine mögliche Zusammensetzung.* Systemat. Unters. über das quaternäre System A.-Bzn.-Bzl.-A. als Ersatz für Bzn. Die Ergebnisse werden graph., bezogen auf ein Tetraeder, dargestellt (zahlreiche Kurvenzeichnungen u. Tabellen im Original). Prakt. Verss. über die Verwertung der Breaftstoffgemische im Motor. (Chimie et Industrie 10. 411—28. 1923)

GROSZFIELD.

L. A. Charles, *Anwendung von Pflanzenölen bei Verbrennungsmotoren.* Die Benutzung von Pflanzenölen (Palm-, Baumwoll-, Erdnußöl) ist bei Motoren des Diesel- wie Halbdieseltypus möglich bei Anwendung gasförmiger Brennstoffeinführung, da die Pflanzenöle, um ohne Schwierigkeit zu entflammen, eine hohe Entzündungstemp. (320°) verlangen u. rasch vollkommene Verbrennung eingetreten sein muß, damit das Öl die Kolbenwandungen nicht berührt. Bei unvollkommener Verbrennung entstehen organ. Säuren, die den Kolben angreifen. Vf. gibt die Versuchsergebnisse, die mit einem 20 PS-Motor der Type „Charles“ (Halbdieselmotor) mit 600 Touren u. 16 kg Kompression gemacht wurden, wieder, sowie eine kurze Beschreibung desselben. Für Explosionsmotore (Automobile) kommen Pflanzenöle nicht in Frage, doch sind Bestrebungen im Gange, Diesel- u. ähnliche Motore für Automobile u. Transportfahrzeuge zu bauen, so daß die Pflanzenöle auf diesem Wege als Ersatz für mineral. Brennstoffe herangezogen werden können. (Chaleur et Ind. 4 125—28. 1923.)

RASZFIELD.

K. Voigt, *Über die Verbrennung von Kohlen und dergleichen im Calorimeter.* Früher wurden Glimmerscheiben zum Schutze des Deckels der Calorimeter benutzt

(vgl. KOHEN, Chem.-Ztg. 47. 184; C. 1923 II. 943 u. nachf. Ref.). Von einem Ersetze platin ausgekleidetem Bomben durch solche mit Emailleüberzug versehenen kann nicht gesprochen werden. (Chem.-Ztg. 47. 317. 1923.) RÜHLE.

Wilhelm Kohen, *Über die Verbrennung von Kohlen und dergleichen im Calorimeter*. Krit. Zurückweisung der Ausführungen VOIGTS (vorst. Ref.). (Chem.-Ztg. 47. 317. 1923.) RÜHLE.

H. Gault und Maurice Nioloux, unter Mitarbeit von G. Pfersch und B. Guillemet, *Die Anwendung der Mikroanalyse für die Elementaranalyse der Brennstoffe*. Bei Unters. von bituminösen Schiefen wurden nach der gewöhnlichen Methode der Elementaranalyse wenig übereinstimmende C-Werte gefunden, weit bessere nach der Pregl'schen Mikromethode unter Verwendung von 5–10 mg Schiefer, entspr. 1–2 mg organ. Substanz. Es zeigte sich dann weiterhin, daß auch die Makroanalyse zu genauen Werten führen kann, aber erst bei sehr hoher Temp., Erhitzen im Quarzrohr mit direkten Flammen u. verlängerter Verbrennungsdauer, 4–5 Stdn. Andererseits ließen sich die Ergebnisse der Mikroanalyse für H, unter obigen Bedingungen weniger befriedigend, verbessern durch Anwendung von 15 bis 20 mg Schiefer, wobei die C-Werte leicht zu niedrig ausfallen, u. Erhitzen des das Schiffchen mit Substanz enthaltenden Rohrteiles bis zu heller Rotglut. — Nach Ansicht der Vff dürfte sich die Mikroanalyse auch für andere Brennstoffe empfehlen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 1299–1304. 1923. Straßburg, Fac. des Sciences; Fac. de Méd.) SPIEGEL.

G. Morpurgo, *Beitrag zur Untersuchung und Begutachtung der flüssigen Brennstoffe*. Der Vf. leitet den Heizwert der fl. Brennstoffe mangels einer anderen einwandfreien Methode zu ihrer Best. wie folgt aus der fraktionierten Dest. nach ENGLER mit genügender Genauigkeit ab.

$$\text{Heizwert} = \frac{(a \times 11200) + (b \times 10300) + (c \times 8140) + (s \times 2500) + (d \times 2500)}{100 \text{ g}}$$

wo *a* der Gehalt an KW-stoffen bis 110°, als Benzine mit 11200 WE., *b* die von 110–310° sd. Anteile sind (Petroleum mit durchschnittlich 10300 WE.), *d* der Dest.-Rückstand abzüglich des Gehaltes an Koks u. Asche mit 10000 WE., *c* der Koksgehalt mit 8140 WE. u. *s* der S-Gehalt mit 2500 WE. ist. Zur Koksbest. werden 2–3 g des Brennstoffs in einem mit frisch geglühter Tonerde zum Teil gefüllten Tiegel eingewogen, mit einer Schicht Tonerde bedeckt u. auf 350–400° langsam erhitzt, dann noch bei zugedecktem Tiegel stark geglüht. Der Rückstand nach Abzug der Tara entspricht dem Koksgehalt. Die Best. des S-Gehaltes geschieht durch mehrmaliges Abrauchen mit rauch. HNO₃, Neutralisieren mit starkem KOH, mit MgO wird zu einer zerreiblichen M. eingedickt u. diese geglüht, mit W. aufgenommen u. mit Br-Wasser behandelt u. SO₄'' wie üblich als BaSO₄ gefällt. (Mitteil. Staatl. Techn. Versuchsamts 10. 97–99. 1921. Triest.) RASZELD.

J. Pritzker und Rob Jungkunz, *Beiträge zur Untersuchung von Benzol und Benzol*. Vff. erörtern zunächst die verschiedenen zum Nachweise von Bzl. vorgeschlagenen Verf., sowie die refraktometr. qualitative Unterscheidung u. annähernde quantitative Best. von Bzl. u. Bzn. im Gemische miteinander. Danach ist das Verf. von SCHWARZ (Chem.-Ztg. 46. 629; C. 1922. IV. 774) geeignet zum qualitativen Nachweise von Bzl. in Bzn. Zur qualitativen Unterscheidung beider u. zu ihrer annähernden Best. in Gemischen schlagen Vff. die Ermittlung der Refraktionszahlen im Zeiß'schen Butterrefraktometer vor. Zur quantitativen Best. des Bzn. in Bzl. dient das Sulfurierungsverf., wozu Vff. die Anwendung eines besonderen „Benzinprüfers“ (vgl. Original, zu beziehen von FRANZ HUGERSHOFF, Leipzig, Karolinenstr. 13) vorschlagen; zur leichteren Abscheidung des Bzn. wird zentrifugiert. Vom Rückstande wird die Refraktionszahl bestimmt. Auf diese Weise

gelingt es, selbst 5% Bzl. oder Bzn. ziemlich genau zu bestimmen. Das Verf. eignet sich auch zur Best. von Bzn. u. anderen Petrolkohlenwasserstoffen im Terpentinöl; auch können Toluol u. Xylol danach auf Bzn. geprüft werden. (Chem.-Ztg. 47. 313—15. 1923. Basel.) RÜHLE.

B. Lampe, Beiträge zur Pechanalyse. Vf. bespricht die Kritik seiner Methode zur Best. des *F.*, des „Fließpunktes“, von Pechen (Wchschr. f. Brauerei 39. 109; C. 1922. IV. 721) von STADNIK (Der Bierbrauer 1923. Nr. 48—51) u. dessen vorgeschlagene Methode. Nach der Wasserüberdruckmethode STADNIKS wird das mit mäßiger Flamme geschmolzene Pech in ein 1—2 mm weites u. 8 cm langes Röhrchen bis zur Höhe von 2—2,5 cm eingesogen, die vollständige Erstarrung, in waagrechter Lage, abgewartet u. das obere Ende des Röhrchens in der Länge von 1—1,5 cm in die Flamme gebracht u. zugeschmolzen. Die dabei entstehende Luftverdünnung im Röhrchen ist die Ursache für das Emporsteigen der Pechsäule beim Weichwerden. Das Röhrchen wird an ein Thermometer befestigt, dieses in ein mit W. gefülltes Wasserbad getaucht u. dessen Temp. in einer Min. um 1° gesteigert u. beobachtet, wann der Meniskus des Peches sich über dem Rande des in gleicher Höhe befindlichen Kautschukringes befindet. Nach STADNIK stimmen die Resultate seiner Methode mit denen nach der alten Capillarmethode fast vollständig überein, während die Werte nach des Vf. Methode bedeutend höher liegen; legt man jedoch nach der Methode des Vf. den Punkt fest, an dem der Hg-meniskus zu fallen beginnt, so stimmen auch diese Werte mit den obigen prakt. überein. Vf. ist zu denselben Ergebnissen gekommen wie STADNIK; er schlägt vor, neben der Feststellung des Fließpunktes auch die Temp. zu bestimmen, bei der das Pech anfängt weich zu werden, also bei Beginn der Senkung des Hg-meniskus, welcher Punkt mit dem der alten Capillarmethode übereinstimmt. Aus dem Abstand beider Werte kann auf eventuelle Zusätze geschlossen werden, da reine Harzpeche eine größere Differenz zeigen als Peche mit Paraffin- oder Harzölzusatz. — Beim Pichen der Fässer wird nach dem Einspritzen des Peches das Faß gerollt, bis das Pech erkaltet ist bezw. nicht mehr fließt. Das Pech mit niedrigem Fließpunkt kann sich also gleichmäßiger auf der Faßwand verteilen als das mit höherem Fließpunkt, welches letzteres leichter zu unerwünschten Striemen- u. Wulstbildungen neigt. (Wchschr. f. Brauerei 40. 199—200. 1923. Berlin, Versuchs- u. Lehranstalt f. Brauerei.) RAMMSTEDT.

F. Parnell und J. Parnell, London, Feueranzünder, bestehend aus zu Blöcken geformten Gemischen von Gips (3 Unzen), feinem Holzmehl (1 Unze), rotem Ocker ($\frac{2}{16}$ Unze), Paraffinwachs (1 Unze) u. Harz (1 Unze). (E. P. 181268 vom 17/8. 1921, ausg. 5/7. 1922.) KAUSCH.

Walter Edwin Trent, Washington, übert. an: Trent Process Corporation, Washington, Brennstoff. 10 bis 56 Teile W. werden mit fein verteilten C-haltigen Stoffen u. 30 bis 40 Teilen Öl so innig vermischt, daß eine homogene, konsistente M. entsteht. (E. P. 174912 vom 3/1. 1922, Auszug, veröff. 29/3. 1922. A. Prior. 2/2. 1921.) RÖHMER.

Maschinenfabrik Angsburg-Nürnberg Aktiengesellschaft, Nürnberg, Vorrichtung zur trockenen Destillation. (E. P. 175963 vom 16/1. 1922, Auszug, veröff. 20/4. 1922. D. Prior. 21/2. 1921. — C. 1922. IV. 392.) RÖHMER.

Stewart Roy Illingworth, Treforest, Glamorgan, Verkokung von Kohle. Das Verf. nach E. P. 164104, bei dem aus gasreicher Kohle bei niedriger Temp. die abzudestillierenden Bestandteile bis auf einen Rest an harzigen Bestandteilen abgetrennt werden, der etwa 5% vom Gewicht des Zwischenerzeugnisses beträgt, wird dahin abgeändert, daß die teilweise abdestillierte Kohle einer zweiten Er-

hitzung von 500 bis höchstens 600° unterworfen wird. (E. P. 175888 vom 2/2. 1921, ausg. 23/3. 1922. Zus. zu E. P. 164104.) RÖHMER.

Sigurd Bo, übert. an: Cinder Products Corporation, Lockport, New York, *Plastische Masse*. Man vermischt die vom Koks u. l Salzen befreite Asche mit einem Bindemittel. (A. P. 1466083 vom 11/5. 1921, ausg. 28/8. 1923.) FRANZ.

J. B. West, London, und A. Jacques, Liverpool, *Gasherstellung*. Um an H₂ reiches Gas herzustellen bei der Dest. von Kohle werden die während der ersten Phasen erzeugten Gase zusammen mit Dampf durch teilweise verkohlte Kohle einer späteren Phase bei etwa 1000° geleitet. (E. P. 181062 vom 9/2. 1921, ausg. 5/7. 1922.) KAUSCH.

A. A. F. M. Seigle, Paris, *Gasherstellung*. (E. P. 180081 vom 24.2. 1921, ausg. 15/6. 1922. — C. 1923. II. 1095.) KAUSCH.

W. E. Trent, Washington, übert. an: Trent Process Corporation, Washington, *Wassergas*. Einer Wassergasanlage wird die Kohle (oder Kohle, gemischt mit Öl u. W.) in fein verteilter Form zugeführt. (E. P. 182101 vom 31/5. 1922, Auszug veröff. 23/8. 1922. Prior. 21/6. 1921.) KAUSCH.

Air Reduction Co., Inc., New York, *Aufbewahrung von Acetylen*. Das C₂H₂ wird in Gefäßen aufbewahrt, die mit einem Lösungsmittel für ersteres, feinzerteiltem Ochromaholz u. gegebenenfalls einem inerten, porösen Stoff (Kieselgur, Asbest) gefüllt sind. Der Mischung kann als Bindemittel Na₂SO₃, kolloidale SiO₂, Leim oder Eiweiß zugesetzt werden. (E. P. 180273 vom 24/1. 1922, ausg. 15.6. 1922.) KAUSCH.

J. R. Boorer und District Chemical Co., Ltd., London, *Reinigung von Acetylen*. Man verwendet ein Gemisch eines basischen Materials (enthaltend z. B. Fe₂O₃ u. FeCl₃) mit einer Cu-Verbindung (Cu(OH)₂ oder CuCl₂) als Katalysator, Kieselgur u. HgCl₂. (E. P. 181571 vom 9/5. 1921, ausg. 12/7. 1922.) KAUSCH.

T. Rigby, Westminster, *Torf*. Torf wird vom W. befreit u. dann in einem Bandtrockner weiter getrocknet. (E. P. 182149 vom 3/1. 1921, ausg. 26/7. 1922.) KAUSCH.

Ernest V. Owen, übert. an: Hoover Company, Chicago, Illinois, *Wiedergewinnung des als Katalysator beim Spalten von Kohlenwasserstoffen benutzten Aluminiumchlorids*. Die fl. Mischung von AlCl₃ u. KW-stoffen wird gegen eine Fläche geblasen, die so hoch erhitzt ist, daß das AlCl₃ verdampft. (A. P. 1460110 vom 3/3. 1922, ausg. 26.6. 1923.) FRANZ.

Levi H. Manning, Tucson, Arizona, *Spalten von Kohlenwasserstoffen*. Man erhitzt hochsd. KW-stoffe in einem geschlossenen Gefäß unter stetiger Bewegung in Berührung mit Metallstücken. (A. P. 1462068 u. 1462069 vom 16.4. 1921, ausg. 17/7. 1923.) FRANZ.

Frederick T. Manley, Houston, Texas, übert. an: The Texas Company, New York, *Ununterbrochenes Spalten von Kohlenwasserstoffen*. Die hochsd. KW-stoffe werden in einem langen vertikalen Rohr unter Druck auf Spalttemp. erhitzt. Die gebildeten Dämpfe u. die Rückstände werden unter Aufrechterhaltung eines konstanten Flüssigkeitspiegels entfernt; die aus den Dämpfen abgeschiedenen hochsd. Anteile werden im Kreislauf durch den Boden in das Spaltrohr eingepreßt. (A. P. 1462143 vom 10/10. 1917, ausg. 17/7. 1923.) FRANZ.

Osborne Bezanson, Woburn, Mass., übert. an: Merrimac Chemical Company, Woburn, *Verfahren zur Verarbeitung der bei der Reinigung des Petroleum mit Schwefelsäure verbleibenden Rückstände*. Die Rückstände werden in fein verteiltem Zustande unter Einleiten von Luft in eine auf die zur Zers. der Rückstände ausreichende Temp. angeheizte Kammer eingebracht, wobei ihr S-Gehalt in SO₂ übergeführt wird. (A. P. 1459084 vom 14/5. 1921, ausg. 19.6. 1923.) KAUSCH.

Georges René Bayart, Frankreich, *Formstücke aus teerigen, bituminösen oder asphaltartigen Stoffen*. Die meist mit bitzbeständigen Füllmitteln vermischten Ausgangsstoffe werden zunächst bei gewöhnlicher Temp. unter hohem Druck ge-

preßt u. dann bis zur B. gleichförmiger MM. erhitzt. (F. P. 558335 vom 6/11. 1922, ausg. 25/8. 1923.) KÜHLING.

Theopheiles D. Lucier, Detroit, Mich., *Herstellung von Formen*. Man bildet aus einer plast. Mischung von Graphit u. Teer oder Pech die gewünschte Form, carbonisiert den Teer bezw. das Pech ohne Zerstörung der Form u. verwandelt dann den carbonisierten Teer bezw. das carbonisierte Pech in Graphit. (A. P. 1467112 vom 25/9. 1920, ausg. 4/9. 1923.) OELKER.

Georg Friedrich Massalsky, Pöckau, Flöhthal, *Herstellung von Gegenständen aus Paraffin*, insbesondere von Paraffinklötzchen für Spulmaschinen, dad. gek., daß zunächst das Paraffin zu Staubform geschabt wird, worauf diese M. in k. Zustande in einer Formpresse starkem Druck ausgesetzt wird, um ihr die gewünschte Gestalt zu geben. (D. R. P. 383209 Kl. 39b vom 21/11. 1922, ausg. 11/10. 1923.) FR.

Philip Triest Sharples, Merion, Pennsylvania, V. St. A., *Reinigen von Mineralölen*. (E. P. 201986 vom 1/5. 1922, ausg. 6/9. 1923. — C. 1923. IV. 621) FRANZ.

Leon Lillienfeld, Wien, *Darstellung hochsiedender, ölarziger, als Schmieröl, Akkumulatorenöl usw. verwendbarer Körper*. (D. R. P. 382432 Kl. 23c vom 27/4. 1921, ausg. 2/10. 1923. Oe Prior. 10/5. 1920. — O. 1922. II. 543.) OELKER.

James Edward Southcombe, Birkenhead, und **Henry Mathew Wells**, London, *Schmieröl*. (A. P. 1467695 vom 28/5. 1921, ausg. 11/9. 1923. — C. 1922. II. 352.) OELKER.

J. D. Riedel Akt.-Ges., Berlin-Britz, Erfinder: **Karl Marx**, Desfau i. Anh., *Brennstoff für Explosionsmotoren*. (D. R. P. 370846 Kl. 46d vom 21/9. 1920, ausg. 8/3. 1923. Zus. zu D. R. P. 367128; C. 1923. IV. 306. — C. 1923. II. 1265 [Akt.-Ges. für Anilin-Fabr.]) FRANZ.

Walter T. Schreiber, Baltimore, Maryland, übert. an: **U. S. Industrial Alcohol Co.**, West Virginia, *Motortreibmittel*, bestehend aus einem Petroleumdestillat, einem Alkohol u. Diäthylketon. (A. P. 1469053 vom 8/5. 1919, ausg. 25/9. 1923) FRANZ.

H. Terrisse, Genf, *Motortreibmittel*. Man vermischt Acetal, Paraldehyd oder beide mit A., Petroleum oder mit den zwischen 80 u. 340° sd. Fraktionen des Steinkohlen-, Braunkohlen-, Schieferöl-, Torfteers. (E. P. 202264 vom 28.12. 1922, Auszug veröff. 3/10. 1923. Prior. 12/8. 1923) FRANZ.

Georg Duffing u. Ölwerke Stern-Sonneborn A.-G., Hamburg, *Vorrichtung an Resbungswagen zur Prüfung von Schmierölen unter Messung des Resbungsmomentes* unter Benutzung zweier voneinander unabhängiger Registriervorr., dad. gek., daß die eine der Anzeigevorr. unmittelbar mit der verlängerten Achse des Meßbügels, die andere Anzeigevorr. dagegen mittelbar unter Zwischenfügung einer Meßfeder u. eines die jeweilige Spannung derselben sichernden Gesperres (z. B. Flüssigkeitsgesperres) mit der Achse verbunden ist, so daß die Spannung der Meßfeder derart verändert werden kann, daß der Meßbügel kleine Schwingungen um oder annähernd um die Mittellage der Achse ausführen kann. — Der Zeiger der Wage wird stets in der Nullage gehalten u. die dazu nötigen Kräfte durch Verschiebung eines Laufgewichtes oder in ähnlicher Weise gemessen. (D. R. P. 383589 Kl. 421 vom 22/10. 1922, ausg. 15/10. 1923) KÜHLING.

XX. Schieß- und Sprengstoffe; Zündwaren.

Richard Hans Gärtner, Hamburg, *Gewinnung von reinen Nitroverbindungen aus Gemischen*. Um aus Gemischen (*Explosivstoffen*), welche *Trinitrotoluol*, *Hexanitrodiphenylamin* u. gegebenenfalls noch Wachs enthalten, die beiden Nitrokörper in reiner Form wiederzugewinnen, behandelt man das Gemisch bei 80–150° mit konz. H₂SO₄, welcher bis zu 30% HNO₃ zugesetzt ist. Das eventuell vorhandene

Wachs wird dabei in eine wasserlösliche Form übergeführt. (D. R. P. 382459 Kl. 78c vom 5/7. 1922, ausg. 2/10 1923.) OELKER.

Verein Chemischer Fabriken in Mannheim, Mannheim, Fällung von Geschossen, z. B. von Granaten, mit vorwiegend aus Ammonsalpeter und Kohle bestehenden Sprengstoffmischungen. Das Verf. des Hauptpat. wird in der Weise ausgeführt, daß der O-Träger der Sprengstoffmischung oder dessen Hauptmenge nach Zumischung von schmelzpunktniedrigenden Zusätzen beliebiger Art für sich geschmolzen wird, worauf der Hauptanteil des C-Trägers in die Schmelze hineingerührt wird. — Es wird ein bequemes u. gefahrloses Arbeiten ermöglicht. (D. R. P. 310620 Kl. 78c vom 26/2. 1918, ausg. 6/10. 1923. Zus. zu D. R. P. 310130; C. 1922. IV. 567.) OELKER.

Arthur Jacob, Hamborn, Schlagwettersicherer Sprengstoff, welcher aus einem Gemisch von Korkkoble u. Petroleum u. mindestens 53% NaCl besteht, das mit fl. Luft getränkt ist. — Die Brisanz des Sprengstoffs wird trotz des großen Zusatzes von NaCl nicht vermindert. (D. R. P. 382554 Kl. 78c vom 7/3. 1915, ausg. 4/10. 1923.) OELKER.

Sprengluft-Gesellschaft m. b. H., Berlin, Herstellung von Sprengladungen unter Verwendung fl. Gase gemäß Pat. 287275, 1. dad. gek., daß man die Patrone nur teilweise mit direktem oder chem. gebundenem W. sättigt oder übersättigt. — 2. dad. gek., daß man die nicht besonders mit W. gesätt. oder wasserhaltigen Patronenbestandteile von den übrigen Patronenbestandteilen getrennt anordnet. — Es wird ermöglicht, eine größere Menge W. zuzufügen, die Patrone an u. für sich brisanter u. für eine genügende Sicherheit zuverlässiger zu erhalten, wobei man die Brisanz beliebig regulieren kann. (D. R. P. 383662 Kl. 78e vom 5/2. 1916, ausg. 16/10. 1923. Zus. zu D. R. P. 287275; C. 1915. II. 776.) OELKER.

Chemische Fabrik Kalk G. m. b. H. und Hermann Oehme, Köln-Kalk, Gewinnung von Glykolnitrat aus den Nitrierungsprodukten gasförmiger Kohlenwasserstoffe der Athylenreihe, dad. gek., daß man die Nitrierungsprodd. so lange mit h. W. oder Wasserdampf behandelt, bis die darin enthaltenen Nitroverb. annähernd vollständig in wasserlösliche Prodd. umgewandelt sind, u. daß man die ungel. gebliebenen Anteile abtrennt u. neutralisiert. — Man erhält reine u. stabile, als Sprengöle verwendbare Prodd. (D. R. P. 384107 Kl. 12o vom 24/7. 1920, ausg. 26/10. 1923.) OELKER.

William Hilles Ward, Swarthmore, Pa., übert. an: E. I. du Pont du Nemours & Company, Willington, Del., Explosivstoff bestehend aus nitriertem Kohlenhydrat, anorg. Nitrat, W. u. Öl. (A. P. 1462753 vom 31/7. 1918, ausg. 24/7. 1923) KAUSCH.

Wendell R. Swint, Wilmington, übert. an: E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del, übert. an: Canadian Explosives Ltd., Montreal, Quebec, Canada, Sprengstoff. (Can. P. 228858 vom 8,9. 1922, ausg. 20/2. 1923. — C. 1922. IV. 1155) OELKER.

K. Tobias Herbst, Brabrand, und C. J. Stantsboll Lundsgaard, Vejen, Dänemark, Sprengstoffe. (Dän. P. 31908 vom 17/8. 1922, ausg. 25/6. 1923. — C. 1922. IV. 859) OELKER.

A. Segay, Montrouge, Frankreich, Sprengstoffe, welche aus Mischungen von NH₄NO₃ u. einem Perchlorat, insbesondere NH₄ClO₄, bestehen u. durch Behandlung mit Paraffin o. dgl, dem metall. Substanzen, wie Al, Si, Ferrosilicium, Ca, Mn hinzugefügt werden, wasserbeständig gemacht sind. — Ein Teil des Perchlorats kann durch ein Alkalinitrat ersetzt werden; ferner können der Mischung auch Nitrokörper, wie Tetryl, Trinitrotoluol etc. oder andere organ. Substanzen, wie Holzmehl, zugesetzt werden. (E. P. 201791 vom 30/8. 1922, ausg. 30/8. 1923.) OELKER.

XXII. Leim; Gelatine; Klebmittel usw.

Wl. Gulewitsch, *Beitrag zur Kenntnis der Spaltungsprodukte des Leims*. 2,9 kg Gelatine wurden mit 7,5 kg H₂SO₄ u. 14,5 Lt. W. hydrolysiert, mit Kalk nahezu neutralisiert, das Filtrat auf 15 Lt. konz. Nach Zusatz von MgO im Vakuum wird bis zum Verjagen der flüchtigen Basen — die sich ausschließlich als NH₃ erwiesen — dest. Die gel. Magnesia wurde mit Kalk ausgefällt, das Filtrat h. mit CO₂ gesätt., filtriert, mit HNO₃ neutralisiert, schließlich mit AgNO₃ nach KOSSEL fraktioniert. Aus der Mutterlauge von 248 g saurem d-Argininsilbernitrat wurde ca. 5 g des kristallwasserfreien *dl-Argininsilbernitrats* C₆H₁₄N₄O₉, AgNO₃ isoliert. F. 222° (Zers.) — *Cu-Salz* (C₆H₁₄N₄O₉)₂·Cu(NO₃)₂, kornblumenfarbige Rosetten mit 1¼ H₂O. F. 227° (korr.) (Zers.) (Ztschr. f. physiol. Ch. 130. 152—58. 1923. Moskau, I. Univ.) GUGGENHEIM.

E. Sauer, *Zur Wertbestimmung des Leimes*. Eine sehr gute u. eine minderwertige Leimsorte werden in verschiedenen Verhältnissen gemischt, u. die Eigenschaften dieser Mischungen festgestellt. In den unteren u. mittleren Werten stimmt die Zerreiße-tigkeit mit der Viscosität gut überein, während der F. mit der Zerreiße-festigkeit bei höheren Werten besser in Einklang steht. Damit stimmt die Beobachtung der Praktiker überein, daß bei sehr hohen Werten der Viscosität die Zerreiße-fähigkeit nicht im gleichen Maße Hand in Hand geht. Die Zerreiße-festigkeit oder Fugenfestigkeit kann letzten Endes nur (an 33¼—40%ig Lsgg.) durch Zerreiße-vers. mit geleimten Probekörpern aus Holz ermittelt werden. Der Faktor „Ausgiebigkeit“ ist bei früheren Verss. meist zu wenig beachtet werden. Sie wird mit RUDELOFF ausgedrückt durch die Menge Fl. „gebrauchsfester“ Leimlsg. im Liter, die aus 1 kg trockenem Leim hergestellt werden kann. Bei Festsetzung von Normen für die Güte eines Leims kann man keine kontinuierlich fortlaufende Zahlenreihe, etwa in ‰, aufstellen. Vf. schlägt vielmehr 3 Wertklassen vor. (Kolloid-Ztschr. 33. 265—67. 1923. Stuttgart.) LIESEGANG.

Heinrich August Kraus, Neuß a. Rh., *Vorbehandlung von Lederabfällen für die Leimfabrikation*, dad. gek., daß angefeuchtete u. gegebenenfalls angesäuerte oder alkal. gemachte Abfälle mit oder ohne Druck mit O₃ oder hochozonisierter Luft behandelt werden. — Gegenüber der Behandlung der Lederabfälle mit H₂O₂ zu gleichem Zweck wird der Vorteil erzielt, daß eine weitere Vorbehandlung mit Säuren u. das Auswaschen der letzteren entfällt. (D. R. P. 383567 Kl. 22i vom 17/3. 1921, ausg. 15/10. 1923.) KÜHLING.

Fritz Lux, übert. an: Luftfahrzeugbau Schütte-Lanz, Mannheim-Rheinau, *Kaltleim*. (A. P. 1468313 vom 3/7. 1920, ausg. 18/9. 1923. — C. 1923. IV. 603 [Luftschiffbau SCHÜTTE-LANZ]) KÜHLING.

Ludwig Knorr, Jena, *Kaltleim*. (Holl. P. 9087 vom 21/6. 1920, Auszug veröff. 15/9. 1923. D. Prior. 13/8. 1917. — C. 1922. II. 210.) KÜHLING.

British Thomson-Houston Co., Ltd, London, und General Electric Company, Schenectady, V. St. A., *Holzleim*. Lsgg. von Bluteiweiß, Gelatine oder Leim werden mit Lsgg. von Hexamethylentetramin oder anderen Stoffen vermischt, welche in der Hitze CH₂O entwickeln. Die zu vereinigenden Holzflächen werden mit den Mischungen überzogen, gegeneinander gepreßt u. erhitzt, wobei der Leim in W. unl. wird. (E. P. 202404 vom 18. 5. 1922, ausg. 13. 9. 1923.) KÜHLING.

Ernst Stern, Hannover, *Klebmittel*. (A. P. 1412020 vom 24/3. 1915, ausg. 4/4. 1922. — C. 1920. IV. 46.) KÜHLING.