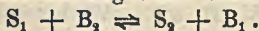


## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

**C. Neuberg, W. Palladin** †. Nachruf auf den am 3. Februar 1922 in Petersburg verstorbenen russischen Pflanzenphysiologen WLADIMIR PALLADIN. (Biochem. Ztschr. 130. 321—22. 1922.) OHLE.

**Rudolf Wegscheider**, *Über das Maß der chemischen Affinität*. Die Bedenken PLANKS (vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 100. 372; C. 1923. I. 1470) gegen den üblichen Affinitätsbegriff werden widerlegt. Das Maß der Affinität, das nur von dem augenblicklichen Zustand des Systems abhängt, muß im allgemeinen durch einen Differentialquotienten u. nicht durch eine Arbeitsleistung bei endlichem Umsatz definiert werden. Dem genügt die Messung der Affinität durch die maximale Arbeit vermindert um die Arbeit, die zur Überwindung des äußeren Druckes nötig ist. Die Affinität ist  $K = dA/dx - p\,dv/dx = dA'/dx$ . Die Vol.-Energie ist also nicht als chem. Energie aufzufassen. Auch ist die Affinität nicht durch den die Rk. eben hemmenden Gegendruck zu messen. Mischungsarbeiten sind nur dann von der Gesamtarbeit abzuziehen, wenn die Mischung unabhängig von der chem. Rk. verläuft, was für chem. Vorgänge in galvan. Elementen nicht zutrifft. Diese Betrachtungen, welche im wesentlichen mit denen von NERNST (Theoret. Chemie) übereinstimmen, werden an dem Beispiel  $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$  eingehend erörtert u. Formeln für die einzelnen Vorgänge gegeben. Die Frage nach der Affinität der Einzelrkk. bezeichnet Vf. als Scheinproblem im Ostwaldschen Sinn. (Ztschr. f. physik. Ch. 106. 18—36. 1923. Wien, Univ.) JOSEPHY.

**J. N. Brönsted**, *Einige Bemerkungen über den Begriff der Säuren und Basen*. Vf. definiert Säuren u. Basen als Stoffe, die einer Abspaltung, bezw. einer Anlagerung von H-Ionen fähig sind. Der Ausdruck  $(1) \text{S} \rightleftharpoons \text{B} + \text{H}^+$  (S = Säure; B = Base) gibt neben den Definitionen auch den Zusammenhang zwischen Säure u. Base wieder. Lassen sich S u. B in einem derartigen Schema darstellen, so werden sie korrespondierend genannt u. können nicht den gleichen elektr. Ladungszustand haben. Demzufolge können auch Ionen als S oder B auftreten, z. B.  $\text{COOHCOO}^- \rightleftharpoons \text{COOCOO}^{--} + \text{H}^+$ . Vf. führt folgende Terminologie ein:  $\text{S}^+$  = Kationsäure ( $\text{NH}_4^+$ ),  $\text{B}^+$  = Kationbase ( $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2^+$ ), S = Neutralsäure ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), B = Neutralbase ( $\text{NH}_3$ ),  $\text{S}^-$  = Anionsäure ( $\text{COO}^-\text{COOH}$ ),  $\text{B}^-$  = Anionbase ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ). (1) charakterisiert ein einfaches Säure-Basen-Gleichgewicht. Doppeltes Säure-Basen-Gleichgewicht wird ausgedrückt durch:



Aus diesen Gleichgewichten lassen sich mittels des Massenwirkungsgesetzes die Dissoziationskonstante der Säure u. deren reziproker Wert, die Assoziationskonstante der Base berechnen. Es wird

$$A_{\text{B}} \cdot A_{\text{H}^+} / A_{\text{S}} = K_{\text{S}} \quad \text{und} \quad A_{\text{S}} / A_{\text{B}} \cdot A_{\text{H}^+} = K_{\text{B}},$$

A = Aktivität ist bei genügender Verd. = Konz. Zwischen den gewöhnlichen Dissoziationskonstanten  $k_{\text{S}}$  u.  $k_{\text{B}}$  u. den hier definierten besteht die Beziehung:  $k_{\text{S}} = K_{\text{S}}$ ;  $k_{\text{B}} = K_{\text{B}} \cdot K_{\text{W}}$ , wobei  $K_{\text{W}}$  = Dissoziationskonstante von W. ist. Was nach den gewöhnlichen Anschauungen als hydrolyt. Zers. bezeichnet wird, ergibt sich hier in einfacher Weise als Säuredissoziation, u. zwar bestehen zwischen den

gewöhnlichen Hydrolysenkonstanten u. den neuen die gleichen Beziehungen wie oben. Säurehydrolyse:  $k_H = K_S$ , bas. Hydrolyse:  $k_H = K_W \cdot K_B$ . Desgleichen lassen sich die ampholyt. Erscheinungen als stufenweise Dissoziation u. Assoziation darstellen. — Nach dem Gesagten muß für starke Säuren im Grenzwert  $K_S = \infty$ ;  $K_B = 0$  sein. Eine Base ist stark, wenn sie weitgehend  $H^+$  addiert. Stärker als die Base  $OH^-$  ist noch  $OCH_3^-$ . Die elektr. neutralen Basen sind sämtlich schwach. — Nach der üblichen Auffassung müßte W., weil es  $OH^-$  u.  $H^+$  abspalten kann, sowohl eine Säure als auch eine Base sein, u. es ließe sich folgern, daß sämtliche Lösungsm. wegen der gleichen Konz. der abgespalteten Ionen völlig neutral sind, u. daß sämtliche Säuren Basen genannt werden müßten, weil diese bei der Dissoziation jener entstehen. Dieser Widerspruch ist eine Folge der Unvergleichbarkeit von Säure- u. Basenstärke. Dem Säure-Basen-Gleichgewicht analog ist das Red.-Oxydationsmittel Gleichgewicht:  $R_m \rightleftharpoons O_m + \ominus$ . (Rec. trav. chim. Pays-Bas 42. 718–28. 1923. Kopenhagen, Techn. Hochsch.) JOSEPHY.

E. C. C. Baly, *Eine Theorie der chemischen Reaktion und Reaktivität*. Die Veröffentlichung umfaßt den ersten Teil der nach Rec. trav. chim. Pays-Bas 41. 516 (C. 1923. III. 813) referierten Arbeit. An der Diskussion beteiligten sich F. A. LINDEMANN, SVANTE ABBEHNUS, IRVING LANGMUIR, N. R. DHAR, J. PERRIN u. W. C. MC C. LEWIS. (Trans. Faraday Soc. 17. 588–95. 598–606. 1922.) BEHRLE.

C. Martin Lowry, *Ist eine wahre monomolekulare Wirkung möglich?* Vf. äußert sich gegenüber J. PERRIN, daß die Strahlungshypothese des letzteren sich auf unsichere Grundlagen stütze, insbesondere daß keine der Rkk., auf die die Strahlungshypothese angewendet wurde, eine solche war, bei der nur ein einziges Mol. beansprucht wurde. (Trans. Faraday Soc. 17. 596–97. 1922.) BEHRLE.

H. G. Grimm und K. F. Herzfeld, *Zur Thermodynamik der Mischkristallbildung*. Kurze Zusammenfassung der Arbeiten aus Ztschr. f. Physik 16. 77. 84 (C. 1923. III. 333). (Ztschr. f. Elektrochem. 29. 519–20. 1923. München.) BEHRLE.

Jean Piccard und Eduard Thomas, *Katalytische Metalle*. Das früher dargestellte *katalyt. Cu* (vgl. PICCARD, Helv. chim. Acta 5. 147; C. 1922. III. 115) ist nicht, wie im ABEGG'schen Handbuch angegeben,  $CuO$ , sondern besteht zu 98,9% aus  $Cu$ . — Sehr gut wirksames  $Ag$  wird erhalten durch Auflösen von Chromacetat in  $HClO_4$  u. Eingießen einer  $AgClO_4$ -Lsg. Dieses  $Ag$  wirkt auf  $Cr$ -Salze nach folgender Gleichung:  $2CrCl_3 + 2HCl = 2CrCl_2 + H_2$ , u. ist fast doppelt so gut wirksam wie das „molekulare“  $Ag$  von WISLICENUS (LIEBIG'S ANN. 149. 220 [1869]). — Das aus  $PdCl_2 + Na_2CO_3$  erhaltene Hydroxyd, gel. in  $Eg$  u. mit  $H_2$  behandelt, wird von einem bestimmten Zeitpunkt ab reduziert u. gibt eine sehr reine Lsg. von kolloidalem  $Pd$ , die sich für katalyt. Hydrierungen sehr gut eignet, da nach beendeter Hydrierung das  $Pd$  flockig ausfällt u. leicht zu entfernen ist. (Helv. chim. Acta 6. 1044–45. 1923. Lausanne, Univ.) HABERLAND.

Raphael Dubois, *Zur Mitteilung von A. Valdiguié: „Die Kupfersalze können gleichzeitig als Oxydasen und Peroxydasen wirken“*. (Vgl. VALDIGUIÉ, C. r. soc. de biologie 88. 1091; C. 1923. III. 426.) Vf. hat schon früher die mit Oxydation verbundene Leuchtfähigkeit verschiedener Mollusken u. nicht pathogener Crustaceen beschrieben, bei denen  $Cu$  in beträchtlichen Mengen vorkommt. Da das  $Cu$  ähnlich wie *Luciferase* wirken könnte, versetzte Vf. *Luciferin* mit Fehlingscher Lsg. u. erhielt eine ebenso schöne Leuchtkraft wie mit *Luciferase*. Vf. bestätigt im übrigen die Anschauungen von VALDIGUIÉ. (C. r. soc. de biologie 89. 10–11. 1923.) WOLFF.

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

Otto Halpern, *Eine Anwendung der Adiabatenhypothese auf das Orthoheliummodell*. Vf. berechnet u. diskutiert die quantentheoret. möglichen Zustände des

Orthoheliums u. führt den Beweis, daß komplanare Elektronensysteme verboten sind, was den Mangel an Übereinstimmung zwischen den beobachteten u. berechneten Spektraltermen des Orthoheliums erklärt. (Ztschr. f. Physik 18. 344—51. 1923. Wien.) ULMANN.

Ludwik Silberstein, *Das Heliummodell mit gekreuzten Bahnen*. (Vgl. Nature 111. 567; C. 1924. I. 128.) Vf. dehnt die Zahl der nach seiner Formel möglichen Linien des He durch Zusatzannahmen aus u. findet einige weitere empirisch beobachtete He-Linien hierdurch erklärbar. (Nature 112. 53. 1923. Rochester [N. Y.]) BYK.

M. Born und W. Heisenberg, *Die Elektronenbahnen im angeregten Heliumatom*. (Vgl. Ztschr. f. Physik 14. 44; C. 1923. III. 97.) Vf. suchen alle möglichen Bahntypen des angeregten He-Atoms systemat. auf, sondern die quantentheoret. zulässigen Lsgg. unter diesen aus u. berechnen die Energiewerte, um festzustellen, ob Bahnen vorhanden sind, die die empir. Terme richtig liefern. Die mathemat. Aufgabe besteht in der Lsg. des Dreikörperproblems für den Fall, daß das eine Elektron in erheblich größerer Entfernung um den Kern kreist als das andere. Es ist dabei für die Berechnung der Bahnstörungen in erster Näherung erlaubt, über die Bewegung des inneren Elektrons zu mitteln; zweitens kann man konsequent die Störungsfunktion nach negativen Potenzen des Abstandes des äußeren Elektrons vom Kern entwickeln. An Quantenbahnen ergeben sich 3 Typen: Komplanare Bahnen von gleichem Umlaufssinn, nahezu aufeinander senkrechte Bahnen, komplanare Bahnen mit entgegengesetztem Umlaufssinn. Man gelangt durch Anwendung der Quantenregeln zu keiner Deutung des empir. He-Spektrums. Auch die Berücksichtigung der Relativitätstheorie ändert hieran nichts. (Ztschr. f. Physik 16. 229 bis 243. 1923. Göttingen u. München.) BYK.

Fritz Weigert, *Zur Theorie der Strahlungsumformungen*. II. *Die photochemischen Chlorreaktionen*. (I. vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 102. 416; C. 1923 III. 6.) Vf. diskutiert als einfachsten Fall einer photochem. Cl-Rk. die Ozonzers. bei Ggw. von belichtetem Cl. Die Geschwindigkeit der Rk. ist unabhängig von der O<sub>3</sub>-Konz. u. wird quantenmäßig durch die von Cl absorbierte Lichtmenge bestimmt, woraus folgt, daß eine obere Grenze der O<sub>3</sub>-Konz. existiert, von der an praktisch die gesamte vom Cl absorbierte Strahlungsenergie in chem. Energie umgewandelt wird. Die entsprechenden Verhältnisse liegen bei der Sensibilisierung der H<sub>2</sub>-Dissoziation für die Resonanzlinie des Hg durch verd. Hg-Dampf vor. Die Grenzdrucke der reagierenden Mol.-Arten (O<sub>3</sub> bei ca. 0,5 mm, H<sub>2</sub> bei ca. 10 mm) u. ihr Verhältnis zu den Drucken der sensibilisierenden Moleküle (Cl<sub>2</sub> = 1/2 Atm., Hg = 0,009 mm) sind vollkommen verschieden. Berechnet man dagegen die Anzahl der reagierenden Moleküle, welche sich in photochem. vergleichbaren Voll. befinden, so erhält man für beide vollkommen verschiedenen Vorgänge fast den gleichen Wert. Es ist daher wahrscheinlich, daß bei beiden Vorgängen ein analoger Primärvorgang zugrunde liegt. Nach Diskussion der „Stöße zweiter Art“ schlägt Vf. eine Hypothese vor, nach welcher die von den Molekülen absorbierte Strahlung zuerst als Resonanzstrahlung in normaler Weise reemittiert wird, u. daß dieser Absorptions- u. Emissionsprozeß sich so häufig wiederholt, bis schließlich die Absorption in einem binären Absorptionssystem zu einem inneren lichtelektr. Effekt führt, auf den ein chem. Prozeß oder eine Translationsverschiebung von Teilchen folgt. — Die Übertragung der absorbierten Energie auf chem. reagierende Systeme findet also nicht momentan statt; das aufgenommene Energiequant wird bis zu seiner Ausnutzung gleichsam zurückgehalten. Messungen haben in der Tat eine Verzögerung von 1/100 Sek. ergeben, doch läßt sich dieselbe gleichfalls durch den Ablauf einer längeren Kettenrk. erklären, was Vf. näher diskutiert. (Ztschr. f. physik. Ch. 103. 407—32. 1923.) ULMANN.

**Gustav Kettmann**, *Über die Intensität von Röntgenspektrallinien bei höheren Spannungen*. Vf. gibt eine Methode zur photograph. Intensitätsmessung von Röntgenspektrallinien an u. nimmt nach derselben Intensitätsspannungskurven für die K-Serie von *Cr*, *Cu*, *Ag*, für die L-Linien von *La* u. *Pb* auf. Bei hohen Spannungen — bis 52 KV. wurden verwandt — erreicht die Intensität einen Maximalbetrag, der durch die Absorption der Röntgenstrahlen in der Antikathode gegeben ist. Ob die Intensität der L-Linien nach Überschreiten der K-Anregungsspannung erneut ansteigt, bleibt ungewiß. Die Theorie von DAVIS (vgl. *Physical Review* 11. 433 [1918]) wird diskutiert u. mit den Tatsachen als übereinstimmend gefunden. Bei ihrer Richtigkeit läßt sich aus einer gemessenen Kurve die Bremskraft der Antikathode für Kathodenstrahlen berechnen. Für den Fall sehr geringer Absorption der Röntgenstrahlen in der Antikathode ergibt sich ein linearer Anstieg der Intensität mit  $V^2$ . (*Ztschr. f. Physik* 18. 359—71. 1923. Berlin, Univ.) ULMANN.

**L. Strum**, *Über die Abhängigkeit der Intensität der Spektrallinien vom Gasdruck*. Vf. sucht das Problem der Spektrallinienintensität in bezug auf die gegenseitige Wrkg. der Atome zu behandeln u. leitet mittels der Wahrscheinlichkeitsrechnung eine Formel für die Abhängigkeit der Intensität einer Spektrallinie vom Gasdruck u. von der Stelle der Linie in der Serie ab:  $E = \delta \frac{p}{\lambda} e^{-\gamma n^2 p^2}$  ( $E$  = Lichtenergie,  $\delta$  u.  $\gamma$  = Proportionalitätsfaktoren,  $p$  = Druck,  $\lambda$  = Wellenlänge,  $n$  = Quantenzahl). Die Versuchsergebnisse stimmen mit den berechneten Werten gut überein. (*Ztschr. f. Physik* 18. 372—78. 1923. Kiew, Techn. Hochsch.) ULM.

**G. Hertz**, *Über die Anregung von Spektrallinien durch Elektronenstoß*. Im Gegensatz zu dem nach BOHR zu erwartenden Verb. haben verschiedene Beobachter gefunden, daß bei den höheren Serienlinien das ganze Bogenspektrum auf einmal u. zwar erst oberhalb der Ionisierungsspannung auftreten. Es war wahrscheinlich, daß dieses Ergebnis durch nicht zweckentsprechende Vers.-Bedingungen vorgetäuscht sei. Um das plötzliche Auftreten der einzelnen Linien bei individuellen Anregungsspannungen, wie es nach BOHR zu erwarten ist, experimentell zu erhalten, muß man die Verhältnisse so wählen, daß die Stromstärke genügend klein ist, um Störungen durch Raumladungen zu vermeiden, u. daß zweitens die geometr. Anordnung das Eintreten einer selbständigen Entladung auch bei Spannungen oberhalb der Ionisierungsspannung verhindert. Endlich mußte dafür gesorgt werden, daß die Potentialdifferenzen zwischen verschiedenen Punkten der Elektronenquelle nicht größer als etwa 0,1 Volt waren, da es sich bei den Unterschieden der Anregungsspannung meist nur um einige Zehntel Volt handelt. Mit einer derartigen Anordnung wurde das plötzliche Auftreten der Linien bei *He*, *Ne*, *Hg*, *Zn* u. *Th* im sichtbaren Spektrum beobachtet. (*Naturwissenschaften* 11. 778—79. 1923. Eindhoven, Holland.) BYK.

**G. Hertz**, *Über die Anregungs- und Ionisierungsspannungen von Neon und Argon und ihren Zusammenhang mit den Spektren dieser Gase*. Wesentliche Wiederholung einer früheren Arbeit (vgl. *Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd.* 31. 249; C. 1923. I. 885). (*Ztschr. f. Physik* 18. 307—16. 1923.) ULMANN.

**Jean Piccard und Eduard Thomas**, *Gefärbte Ionen und Farben der Salze*. Man kann die Ionen in 3 Gruppen einteilen: 1. Stets farbige Ionen, deren Verbb. stets ebenfalls farbige sind ( $\text{Co}^{++}$ ,  $\text{Ni}^{++}$ ,  $\text{CrO}_4^{--}$  etc.). 2. Ionen mit „latenter Farbe“, an sich ungefärbt, aber ein Molekül, das aus 2 Ionen dieser Gruppe besteht, kann gefärbt sein (z. B.  $\text{Pb}^{++}$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{S}'$ ). 3. Weder sichtbar noch latent gefärbte Ionen ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Al}^{+++}$ ,  $\text{F}^-$  usw.). Die Ionen der ersten Gruppen geben mit denen der zweiten im allgemeinen eine tiefere Farbe als mit denen der 3. Gefärbte Ionen

besitzen auch starke latente Farbe. Zur Gruppe 1 gehören: von Anionen  $MnO_4$ ,  $CrO_4$ ,  $Cr_2O_7$ ,  $PtCl_6$ ,  $AuCl_4$ , von Kationen:  $Cr^{+++}$  u.  $Cr^{++} + aq$ ,  $Cu^{++} + aq$ ,  $Au^{+++}$ ,  $Pt^{++++}$ ,  $Fe^{++}$ ,  $Mn^{++}$ ; zur Gruppe 2 von Anionen:  $S'$ ,  $O'$ ,  $I'$ ,  $Br'$ ,  $C'$ ,  $OH'$ , Phenol u. Deriv., einige Enole, von Kationen:  $Fe^{+++}$ ,  $Cu^{++}$ ,  $Cr^{++}$ ,  $Bi^{+++}$ ,  $Sb^{+++}$ ,  $As^{+++}$ ,  $Hg^+$ ,  $Hg^{++}$ ,  $Pb^{++}$ ,  $C^{+++}$ ,  $Ag^+$ ,  $Ti^{+++}$ ,  $Cd^{++}$ , zur Gruppe 3 von Anionen:  $F'$ ,  $SO_4$ ,  $ClO_4$ ,  $CH_3COO$ , von Kationen:  $Zn$ ,  $Cs$ ,  $Rb$ ,  $K$ ,  $Na$ ,  $Li$ ,  $Ca$ ,  $Al$  u. H. — *Cadmiumjodid*, das als farblos beschrieben wird, müßte, da beide Ionen zu 2. gehören, gefärbt sein; es zeigte in wss. Lsg. in genügend dicker Schicht Gelbfärbung, ebenso wie  $HgBr_2$  u.  $HgCl$ . (Helv. chim. Acta 6. 1040—43. 1923. Lausanne, Univ.) HABERLAND.

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

Otto Blüh, *Zur Frage der Existenz des Zwitterions*. Nach einem kurzen Überblick über die Dipoltheorie weist Vf. darauf hin, daß amphotere Elektrolyte, sofern sie wirklich Zwitterionen enthalten; welche als Dipole mit großem elektr. Moment aufgefaßt werden, die DE. ihres Lösungsm. erhöhen müssen. Angeschlossen wird an eine Arbeit von FÜRTH (Ann. der Physik [4] 70. 63; C. 1923. III. 336), dessen Meßanordnung auch benutzt wird. Vf. untersucht wss. Lsgg. von *Sulfanilsäure*, *Helianthin*, *o*- u. *p*-*Aminobenzoesäure*, *Hippursäure* u. *Benzoesäure*. Wie erwartet hatten die Lsgg. der fünf ersten Elektrolyte eine höhere DE. als  $H_2O$ ; Benzoesäure dagegen, welche keine amphoteren Eigenschaften besitzt, setzte die DE. des Lösungsm. herab. — Die aufgenommenen DE.-Konz.-Kurven von Helianthin, Sulfanilsäure u. *o*-Aminobenzoesäure weisen 2 deutlich unterscheidbare Maxima auf. Vf. erklärt diese Erscheinung am Helianthin; danach befindet sich in der rein gelben Lsg. neben dem  $H^+$  u. gelben Anionen Zwitterionen, die entweder farblos oder gelb gefärbt sind. Mit zunehmender Konz. nimmt die Anzahl der Zwitterionen ab, die DE. sinkt. Der zweite Anstieg beruht auf dem großen Dipolmoment des undissoziierten Mol., welches als „inneres Salz“ vorliegt; ihm ist die rote Farbe zuzuschreiben. Der zweite Abfall der Kurve erreicht sein Ende bei Sättigung der Lsg. — Die *p*-Aminobenzoesäure weist nur ein Maximum auf, was sich durch die geringe Löslichkeit dieser Verb. erklären läßt, der undissoziierte Anteil ist gering. Das gleiche gilt für die Hippursäure.

Die Ansicht, daß wss. Lsgg. starker Elektrolyte eine höhere DE. haben als  $H_2O$ , weist Vf. zurück, indem er zeigt, daß hier entweder Dipole vorliegen oder, wie neuere Messungen zeigen, Erniedrigung eintritt. Betrachtet werden *Saccharin*, *Harnstoff*, *Leucin*, *Tyrosin*, *Asparagin* u. *Asparaginsäure*. Nach WALDEN (Ztschr. f. physik. Ch. 70. 569; C. 1910. I. 1322) bewirkt Häufung von Dielektrophoren Erniedrigung der DE. Der Häufungszustand kommt einer Zerspitterung der elektr. Ladung eines Vorzeichens gleich, u. das Dipolelement wird kleiner. Daher kann nach Vf. das undissoziierte Mol. eines amphoteren Elektrolyten, z. B. *Glykokoll*, kein großes Dipolelement haben. — Die bei kolloidalen Eiweißlsgg. auftretende hohe DE. sucht Vf. auf die amphoteren Eigenschaften der *Eiweißstoffe*, welche FÜRTH (vgl. KELLER, Biochem. Ztschr. 115. 134; C. 1921. III. 732. Kolloid Ztschr. 29. 193; C. 1922. I. 164) gemessen hat, zurückzuführen. — Die hohe DE. des  $H_2O$  verlangt nach Vf. die Annahme der Existenz von Zwitterionen, woraus Vf. weiter eine Hypothese des Mechanismus der Stromleitung in Säuren u. Basen ableitet u. die abnormen Werte, die die Wanderungsgeschwindigkeiten von  $H^+$  u.  $OH^-$  in W. aufweisen, erklärt. (Ztschr. f. physik. Ch. 106. 341—65. 1923. Prag, Inst. f. theoret. Phys.) ULMANN.

László von Rhorer, *Brennstoffelemente und elektrochemische Reduktion der Metalle bei hoher Temperatur*. Es wurden Elemente untersucht, die nach dem Schema: Kohle | Elektrolyt | Metalloxyd, Metall zusammengesetzt waren. Als Elektrolyt dienten Gemische von  $K_2CO_3$  u.  $Na_2CO_3$ , denen zur Verhütung von

störenden Nebenrk. schwer dissoziierbare Oxyde (CaO, MgO) oder Carbonate (BaCO<sub>2</sub>) beigemischt waren. Als Lufterlektrode wurde eine quadrat. Cu-Platte verwendet, die mehrere Millimeter tief in den geschmolzenen Elektrolyten eintauchte; die Kohlelektrode (Koks, Retorten- oder Lampenkohle) war vollständig in dem Elektrolyten untergetaucht; in ihr steckte eine zur Ableitung des Stromes dienende, durch eine Porzellanröhre isolierte Stricknadel. Aus der bei der durchschnittlichen Temp. 862° ausgeführten Versuchsreihe folgt der Mittelwert der EK. 1,072 V., die Klemmenspannung 0,75 V., bei einer 2. bei der durchschnittlichen Temp. 917° ausgeführten Reihe von Verss. sind die entsprechenden Werte 1,20 u. 0,81 V. Der energet. Nutzeffekt schwankt zwischen 13 u. 18%. Der Durchschnittswert (15,5% bei beiden Temp., unter der Annahme berechnet, daß die Verbrennungswärme von 1 g C 8000 cal. ist) nimmt mit steigender Temp. trotz der Zunahme der EK. u. Klemmenspannung ab, weil die Lebensdauer (pro Gramm C berechnet) abnimmt. Messungen der Einzelpotentiale beider Elektroden gegen die Kalomel- n.-Elektrode ergaben, daß diese Potentiale sich in demselben Sinn u. nahezu linear mit der Temp. verändern. Das Potential der Kohle steigt von -0,9 V. bei 600° auf -1,7 V. bei 1000°. Der Temperaturkoeffizient beträgt rund 2 Millivolt pro Grad. Das Potential der Cu-Elektrode steigt viel weniger, sein Temperaturkoeffizient ist 0,6 Millivolt pro Grad, so daß die berechnete EK. des Elementes von 0,8 V. bei 600° auf 1,36 V. bei 1000° ansteigt. Berechnet man die EK. des Elementes nach dem Nernstschen Wärmesatz unter Zugrundelegung des Vorganges  $C + O_2 = CO_2$ , so stimmt sie annähernd mit den beobachteten Werten überein. Dagegen ist der berechnete Wert des Temperaturkoeffizienten nur  $\frac{1}{10}$  von dem experimentell ermittelten. Weit bessere Übereinstimmung ergibt sich in beiden Fällen, wenn man den Vorgang  $2C + O_2 = 2CO$  zugrunde legt, weshalb Vf. die Verbrennung des C zu CO für den stromliefernden Vorgang hält. (Ztschr. f. Elektrochem. 29. 478 bis 488. 1923. Budapest, Veterinärhochschule.) BÖTTGER.

**Russel W. Millar**, *Die spezifischen Wärmen mehratomiger Gase bei tiefen Temperaturen*. Die Gase wurden durch ein mit Cu-Drahtnetz gefülltes Cu-Gefäß geleitet, das sich in einem Vakuumcalorimeter befand. Die Temp. des Gefäßes u. des Gases wurden mittels Thermoelementen gemessen. Bedeutet  $N_g$  die Anzahl Mole des durchgeleiteten Gases,  $N_c$  die Anzahl Mole Cu des Gefäßes,  $C_p$  u.  $C_p'$  die Molwärmen des Gases u. des Cu ( $C_p' = 4,27$ ),  $\Delta T_g$  u.  $\Delta T_c$  die Änderungen der Temp. des Gases u. des Gefäßes, so ist  $C_p = \frac{N_c C_p' \Delta T_c}{N_g \Delta T_g}$ . Untersucht wurden

*Methan, Methylchlorid, Bortrifluorid u. H<sub>2</sub>S*. Die erhaltenen Werte sind:

| Gas                           | T   | C <sub>p</sub> | Gas                         | T    | C <sub>p</sub> |
|-------------------------------|-----|----------------|-----------------------------|------|----------------|
| CH <sub>4</sub> (Kp. 109°)    | 278 | 8,31           | BF <sub>3</sub> (Kp. 172°)  | 278  | 11,70          |
|                               | 199 | 7,97           |                             | 189  | 10,00          |
|                               | 152 | 7,21           | H <sub>2</sub> S (Kp. 211°) | 278  | 8,92           |
|                               | 148 | 7,24           |                             | 229  | 9,56           |
| CH <sub>2</sub> Cl (Kp. 249°) | 278 | 8,92           | 228                         | 9,52 |                |
|                               | 260 | 8,71           | 224                         | 9,72 |                |
|                               |     |                | 216                         | 9,98 |                |

Das Anwachsen von  $C_p$  für H<sub>2</sub>S bei fallender Temp. ist, wenigstens zum Teil, auf Polymerisation zurückzuführen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 874—81. 1923. Berkeley [Cal], Univ.) HERTER.

**Nicolai Antonovitch Pushin und Elijah Vasiljevich Grebenshchikov**, *Die adiabatische Abkühlung des Wassers und die Temperatur seiner maximalen Dichte als Funktion des Druckes*. In TAMMANN'S (Krystallisieren u. Schmelzen 1903. 201) Druckapp. wurde Wasser Drucken bis zu 4000 kg/qcm ausgesetzt. Wenn die Temp.

konstant geworden war, wurde der Druck erhöht oder verringert u. die durch die Druckänderung hervorgerufene Änderung der Temp. des W. mittels Thermoelement gemessen. Aus den Messungen wurde der Koeffizient der adiab. Temp.-Änderung  $(\partial t / \partial p)_s$  berechnet. Bei 0° wird bei einem Druck von 600 kg/qcm  $(\partial t / \partial p)_s = 0$ .

Aus der Gleichung  $\Delta t = \frac{T}{c_p} \left( \frac{\partial v}{\partial t} \right)_p \Delta p$  folgt, daß  $(\partial t / \partial p)_s = 0$ , wenn  $(\partial v / \partial t)_p = 0$ . Daher hat das W. bei 0° unter einem Druck von 600 kg/qcm ein Dichtemaximum. Ist  $p < 600$  kg/qcm, so ist  $(\partial t / \partial p)_s < 0$ , wenn  $p > 600$  kg/qcm, so ist  $(\partial t / \partial p)_s > 0$ , Wasser wird durch Kompression bei 0° bei kleineren Drucken als 600 kg/qcm abgekühlt u. bei höheren Drucken als 600 kg/qcm erwärmt. Bei 0 u. 25° nimmt  $(\partial t / \partial p)_s$  mit steigendem Druck zu u. nähert sich einem Grenzwert. Bei 37° ist  $(\partial t / \partial p)_s$  fast unabhängig vom Druck, u. bei 54 u. 80° nimmt  $(\partial t / \partial p)_s$  mit steigendem Druck ab. Die Messungsergebnisse werden tabellarisch mitgeteilt. (Journ. Chem. Soc. London 123. 2717—25. 1923. St. Petersburg, Elektrotechn. Inst.)

SAHMEN.

A<sub>3</sub> Kolloidchemie.

Walter Stiles, *Das Eindringen von Elektrolyten in Gallerten. V. Die Diffusion von Chloridgemischen in Gele.* (IV. vgl. STILES u. ADAIR, Biochemical Journ. 15. 620; C. 1922. I. 309.) Es wird geprüft, ob der von STILES (New Phyt. 22. 134 [1923]) an pflanzlichen Geweben festgestellte Antagonismus zwischen verschiedenen Salzen sich auch bei der Diffusion in Agar-Agar- u. Gelatine-Gallerten bemerkbar macht. Für die Verfolgung der Diffusion werden die beiden Indicatorenmethoden des Vfs. (Biochemical Journ. 14. 58; C. 1920. I. 664; Proc. Royal Soc. London [Serie A] 103. 260; C. 1923. IV. 560) verwandt. Es gelangen zur Unters. NaCl + CaCl<sub>2</sub>, KCl + CaCl<sub>2</sub>, KCl + MgCl<sub>2</sub>, KCl + NaCl-Gemische in 1%<sub>ig</sub>. Agar u. NaCl + CaCl<sub>2</sub>, KCl + CaCl<sub>2</sub>-Gemische in 10%<sub>ig</sub>. Gelatine. Es zeigt sich, daß die Diffusion der Gemische stets etwas größer ist, als aus den Diffusionskoeffizienten der einzelnen reinen Salzlsgg. zu erwarten wäre, u. daß die an lebenden Geweben beobachteten antagonist. Wrkgg. nicht in einer gegenseitigen Behinderung der antagonist. Salze bei ihrer Diffusion in irgend einer Gelschicht der Zellen oder Gewebe begründet sein kann. (Biochemical Journ. 17. 530—34. 1923. Reading, Univ. Coll)

GERNGROSS.

Géza Schay, *Über die kinetische Theorie des osmotischen Druckes.* Vf. sieht die Ursache der osmot. Erscheinungen nicht in dem von den gelösten Molekülen ausgeübten Druck, sondern in dem Druckunterschied des Lösungsm. in reinem Zustande u. in der Lsg. Anschließend an Berechnungen von STERN (Ztschr. f. physik. Ch. 81. 441; C. 1913. I. 767) wird eine neue Formel für den osmot. Druck aufgestellt. Weiterhin die Formel von SACKUR theoret. begründet u. noch 2 weitere mögliche Formeln abgeleitet. (Ztschr. f. physik. Ch. 106. 378—85. 1923. Budapest.)

ULMANN.

F. E. Bartell und D. C. Carpenter, *Die anomale Osmose von Lösungen von Elektrolyten mit Kollodiummembranen. II. Die Wirkung des Porendurchmessers.* (Vgl. Journ. Physical Chem. 27. 101; C. 1923. III. 281.) Vf. unterscheidet Membranen von kleinster, mittlerer u. größter Durchlässigkeit, deren relative Durchlässigkeiten 1, 1,978 u. 7,355 waren. Für die Porendurchmesser ergaben sich nach zwei verschiedenen Methoden die relativen Werte 1,00, 1,38 u. 2,31, woraus man folgern darf, daß gleiche Flächen der verschiedenen Membranen dieselbe Anzahl von Capillaren enthalten. Bei den Verss. wurde bei einer Anzahl von Salzen [KCl, CaCl<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>], sowie bei dem Rohrzucker die Geschwindigkeit der Osmose in ihrer Abhängigkeit von der molaren Konz. der angewandten Salzlsgg. bei den Membranen von verschiedener Durchlässigkeit bestimmt. Bei

Anwendung der am wenigsten durchlässigen Membranen (Porendurchmesser  $< 0,7 \mu$ ) ist (auß-r beim  $\text{CaCl}_2$ ) während der ersten 5 Stdn. die Osmose stets positiv. Negative Osmose wird sonach unterhalb eines gewissen Grenzwertes des Porendurchmessers nicht beobachtet u. hängt weder vollständig von der Natur des Salzes noch von der Konz. der Lsg. ab. Bei den Membranen von mittlerer Durchlässigkeit (Porendurchmesser  $< 0,9 \mu$ ) ist die N-Form der Kurve Osmose—molare Konz. bei den K-Salzen deutlich, wenn auch nicht während des ganzen Verlaufs der Osmose, erkennbar, bei den am meisten durchlässigen Membranen (Porendurchmesser  $< 1,6 \mu$ ) hat sie ihre charakterist. Form während des ganzen Verlaufs der Osmose. Bei den mäßig durchlässigen Membranen wurde die N-förmige Kurve ebenfalls beobachtet, wenn die Ablesungen am Osmometer erst eine bestimmte Zeit nach dem Beginn der Osmose ihren Anfang nahmen. Die Anfangsgeschwindigkeit der Osmose konz. Lsgg. war bei den am wenigsten durchlässigen Membranen größer als bei den sehr durchlässigen, bei verd. Lsgg. war die Geschwindigkeit bei den wenig durchlässigen Membranen kleiner als bei den sehr durchlässigen. Der Maximalwert der Osmose wurde bei den sehr durchlässigen Membranen eher erreicht als bei den weniger durchlässigen. Bei dem Robrzucker nimmt der Maximalwert der Osmose mit wachsendem Porendurchmesser ab; eine N-förmige Kurve wurde nicht beobachtet. Weitere Verss. bezweckten die Ermittlung derjenigen Faktoren, welche die exosmot. Bewegung bei der Osmose der genannten Elektrolyte beeinflussen. Auch hier ist die Porengröße von maßgebendem Einfluß, indem z. B. bei Membranen von geringer oder von mittlerer Durchlässigkeit die K-Salze sich nach ihren Anionen in verd. Lsgg. in der Reihenfolge  $\text{SO}_4 > \text{Cl} > \text{Fe}(\text{CN})_6$ , in konz. Lsgg. dagegen in der Reihenfolge  $\text{Cl} > \text{SO}_4 > \text{Fe}(\text{CN})_6$  ordnen, während bei sehr durchlässigen Membranen die Reihenfolge in verd. u. in konz. Lsgg. dieselbe ist. Bei den Chloriden andererseits ist bei wenig durchlässigen Membranen die Reihenfolge der Kationen in verd. Lsgg.  $\text{Al} > \text{Ca} > \text{K}$ , in konz. Lsgg.  $\text{K} > \text{Ca} > \text{Al}$ ; bei Membranen mittlerer Durchlässigkeit ist sie in verd. Lsgg.  $\text{Ca} > \text{K} > \text{Al}$ , in konz. Lsgg.  $\text{Ca} > \text{Al} > \text{K}$ ; bei sehr durchlässigen Membranen endlich ist sie in verd. u. konz. Lsgg.  $\text{K} > \text{Ca} > \text{Al}$ . Die Erscheinungen der anomalen Osmose u. die sie begleitende Diffusion der Salze scheint vornehmlich durch den Porendurchmesser der osmot. Membran bedingt zu sein. (Journ. Physical Chem. 27. 252—69. 1923. Anne Arbor [Michigan], Univ.) BÖTTGER.

H. Freundlich und Marie Wreschner, *Über die Aufnahme von Uran  $\text{UX}_1$  und Thorium durch Kohle*. Vff. bestätigen frühere Beobachtungen (vgl. FREUNDLICH u. KUPFER, Ztschr. f. physik. Ch. 90. 681; C. 1916. I. 323), daß eine mit Blutkohle vorbehandelte  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ -Lsg.  $\text{UX}_1$  bei seiner Adsorption aus einer Uranyl-nitratlsg. schwächer von der Kohle verdrängt, als eine nicht vorbehandelte Lsg. Ebenso verhält sich eine  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ -Lsg., die durch eine Dialysiermembran durchgetreten ist, oder aus der man etwaige Kolloidteilchen durch Kataphorese zu entfernen gesucht hat. Daraus folgt, daß die in einer neutralen  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ -Lsg. vorhandenen Kolloidteilchen in starkem Maße für die Verdrängung des  $\text{UX}_1$  maßgebend sind. In Einklang hiermit steht, daß eine saure, kolloidfreie Lsg. mit Kohle vorbehandelt nach dem Eindampfen u. Wiederauflösen ebenso stark  $\text{UX}_1$  verdrängt wie eine frische, nicht mit Kohle behandelte Lsg.; in der sauren Lsg. sind die etwaigen Kolloide nicht durch Kohle entfernt worden, u. man hat sie beim Wiederauflösen von neuem peptisiert. Auch  $\text{UX}_1$  ist wahrscheinlich zum Teil in Form von Kolloidteilchen adsorbiert; darauf beruht wohl die Langsamkeit der Gleichgewichtseinstellung u. dann die umkehrbare Verdrängung durch Th, während andere Adsorptive, wie Benzoesäure, Strychninnitrat u. dgl. nicht umkehrbar verdrängen. (Ztschr. f. physik. Ch. 106. 366—77. 1923. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst.)

ULMANN.



## B. Anorganische Chemie.

**M. Beja**, *Notiz über die Leitfähigkeit konzentrierter Ozon-Sauerstofflösungen.* Die Leitfähigkeit des fl. Gemisches von 70 Vol.-% O<sub>3</sub> u. 30 Vol.-% O<sub>2</sub>, welches auf die Temp. der fl. Luft abgekühlt war, ist kleiner als diejenige von dest. W., welches in derselben Vorr. untersucht, u. dessen spez. Leitfähigkeit zu 10<sup>-6</sup> reziproken Ohm bestimmt wurde. Konz. O<sub>3</sub>-O<sub>2</sub>-Lsgg sind mithin im Gegensatz zu den ebenfalls tiefgefärbten Lsgg. von Alkalien in fl. NH<sub>3</sub> Nichtleiter der Elektrizität. (Ztschr. f. Elektrochem. 29. 478. 1923. Berlin, Univ.) **BÖTTGER.**

**Albin Kartenacker** und **Robert Neusser**, *Über eine eigenartige katalytische Zersetzung des Hydroxylamins.* Hydroxylamin wird durch Vanadinsäure in neutraler u. schwach alkal. Lsg zum größten Teil katalyt. zers. unter Red. des einen Teils zu NH<sub>3</sub> u. Oxydation des Restes zu NO, N<sub>2</sub>O u. N<sub>2</sub>. In saurer Lsg. entstanden 2–3 Mol. NH<sub>3</sub> aus 100 Mol. NH<sub>2</sub>OH. In stark alkal. Lsg. bewirkt Varadat keine Selbstzers. des NH<sub>2</sub>OH. Molybdänsäure bewirkt eine ähnliche katalyt. Zers. des NH<sub>2</sub>OH. Hier verläuft aber die Rk. in saurer, neutraler u. alkal. Lsg. ziemlich gleichartig. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 131. 310–20. 1923. Brünn, Deutsche Techn. Hochschule.) **SABMEN.**

**Jean Piccard** und **Eduard Thomas**, *Die Reduktion der Stickstoffwasserstoffsäure.* Durch Red. von HN<sub>3</sub> mittels CrCl<sub>3</sub> u. TiCl<sub>3</sub> u. Messung des dabei freierwerdenden N<sub>2</sub> konnten Vff. bestätigen, daß, wie schon BRINER u. WINKLER (Helv. chim. Acta 6. 429; C. 1923 III. 348) gezeigt haben, die Red. nach folgender Gleichung statifindet: HN<sub>3</sub> + 2H = NH<sub>3</sub> + N<sub>2</sub>. (Helv. chim. Acta 6. 1039–40. 1923 Lausanne, Univ.) **HABERLAND.**

**Emil Baur** und **P. Büchi**, *Versuche zur Photolyse der Kohlensäure.* Die früher von BAUR u. REBMANN (Helv. chim. Acta 5 828; C. 1923. I 584) angestellten Verss. setzten Vff. fort. Gemische von Malachitgrün mit CO<sub>2</sub>-freiem u. CO<sub>2</sub>-halt. W. einerseits, mit NaHCO<sub>3</sub> oder Ba(OH)<sub>2</sub> andererseits wurden der Sonne ausgesetzt; in allen Fällen konnte HCHO nachgewiesen werden; die besten Ausbeuten an HCHO wurden bei Zusatz von Ba(OH)<sub>2</sub> erhalten: ein Zeichen dafür, daß der gebildete HCHO nicht von CO<sub>2</sub> herrührt, sondern vom Farbstoff, insbesondere von dessen Leukobase. Photodynam. Farbstoffe in nichtwss Phase (z. B. Xylollsgg. mit Rhodamin oder Phosphin unter Zusatz von Walrat oder Lecithin, eisengebeizte Färbungen auf Baumwolle u. Seide, Resinatfarben nach MÜLLER-JACOBS (Ztschr. f. angew. Ch. 3. 451 [1890]) mit Rhodamin, Phosphin, Malachitgrün) genügten ebenfalls nicht, um Photolyse der CO<sub>2</sub> zu bewirken. (Helv. chim. Acta 6 959–65. 1923. Zürich, Techn. Hochschule.) **HABERLAND.**

**Otto Ruff** und **Ernst Foerster**, *Arbeiten aus dem Gebiet hoher Temperaturen.* XVI. *Über das Calciumcarbid, seine Bildung und Zersetzung.* (XV. vgl. RUFF, SCHMIDT u. MUGDAN, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 123. 83; C. 1922. III. 981.) Einige Verf. zur Darst. von reinem CaC<sub>2</sub> werden beschrieben. Darst. durch Einw. von C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> auf Ca gelang nicht: bei 400° blieb das Ca unverändert u. bewirkte nur katalyt. die Rk.: 2C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> → CH<sub>4</sub> + 3C; bei 800° entstand CaH<sub>2</sub>. Um festzustellen, ob Ca noch andere Carbide als CaC<sub>2</sub> bildet, wurde CaC<sub>2</sub> mit Ca erhitzt u. das entstandene Prod. mit W. u. Säuren zers. Die Analyse der dabei entstehenden Gase ergab, daß bei höherer Temp. ein zweites Carbid des Ca neben CaC<sub>2</sub> in merklicher Konz. nicht beständig ist. Einige Beobachtungen über die Rkk. von CaC<sub>2</sub> mit N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O-Dampf u. CO werden mitgeteilt. Der *Dissociationsdruck* des CaC<sub>2</sub> wurde nach dem früher (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 123. 83; C. 1922. III. 981 u. früher) zur Messung von Dampfdrucken benutzten Verf. in einer Argonatmosphäre bestimmt: bei 2500 ± 50° 760 mm u. bei 1825 ± 50° 1 mm. Der Dampf enthält außer Ca noch unzersetztes CaC<sub>2</sub> (bei 760 mm ca. 4<sup>1</sup>/<sub>2</sub>%).

Es wurden die Erweichungstemp. von Gemischen von  $\text{CaC}_2$  mit 4–42%  $\text{CaO}$  bestimmt. Das Eutekticum enthält ca. 30%  $\text{CaO}$  u. schm. bei ca. 1620–1630°. Extrapolation ergibt für den F. des  $\text{CaC}_2$  ca. 2300°. Die verschiedenen Beobachtungen über B. von  $\text{CaC}_2$  aus  $\text{CaO}$  u.  $\text{C}$  werden zu einem einheitlichen Bilde zusammengefaßt. — Ein App. zur *Reinigung* des *Argons* wird beschrieben. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 131. 321–47. 1923. Breslau, Techn. Hochsch.) SAHMEN.

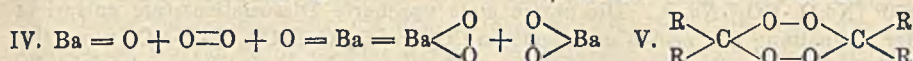
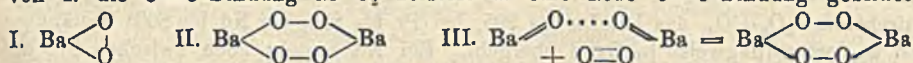
P. W. Bridgman, *Die Kompressibilität von Wasserstoff bei hohen Drucken*. Vf. untersucht das Vol. von  $\text{H}_2$  bei Drucken von 2000 bis 13000 kg/qcm bei Temp. von 30 u. 65°. Folgende Methode wurde zur Erzeugung dieser Drucke angewandt: Ein mit  $\text{H}_2$  unter 2000 kg Druck gefüllter Stahlzylinder mit einem sich nach innen öffnenden Ventil wird in einen größeren, mit Kerosin gefüllten, stählernen Druckzylinder gesetzt. Auf das Kerosin wird mit einem Stempel Druck ausgeübt, bis die Höhe des Druckes in der Bombe erreicht ist. Dann öffnet sich das Ventil, u. das Kerosin drückt auf den  $\text{H}_2$ . Die Kompressibilität von  $\text{H}_2$  + Kerosin ergibt sich aus der Stempelbewegung. Die Messungen sind bei  $\text{H}_2$  mit größeren Schwierigkeiten verbunden als bei allen übrigen Gasen, weil ein Teil des  $\text{H}_2$  sich im Petroleum löst u. auf den Stahl einwirkt, so daß dieser brüchig wird. Die Verss. mußten daher durch das Brechen des Gefäßes vorzeitig beendet werden. Den Berechnungen liegt der Wert von AMAGAT (Ann. Chim. et Phys. Jahrg. 1893) für das Vol. von  $\text{H}_2$  bei 3000 kg zugrunde. Die gefundenen Werte für die Vol.-Änderung weichen jedoch von denen von AMAGAT ab. Anfangs nimmt mit steigendem Druck die Ausdehnung ab, aber gegen Ende der Versuchsreihe wächst das Vol. mit dem Druck, so daß das Vol. bei 13000 kg größer ist als das bei 2000 kg. Die mittlere Entfernung der Moll. des  $\text{H}_2$  bei 13000 kg ist  $2,9 \cdot 10^{-8}$  cm.  $D^{30} = 0,137$  bei 13000 kg. Das Vol. des  $\text{H}_2$  ist bei diesem Druck kleiner als das „b“ der van der Waalschen Zustandsgleichung. Bessere Übereinstimmung der gefundenen Voll. mit den berechneten liefert nur die Gleichung von KEYES (Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 589; C. 1919. III. 915.) (Rec. trav. chim. Pays-Bas 42. 568–71. 1923. Cambridge.) JOSEPHY.

Gerald L. Wendt und Alfred H. Clarke, *Eine elektrometrische Untersuchung der Neutralisation von Phosphorsäure durch Calciumhydroxyd*. Gibt man  $\text{H}_3\text{PO}_4$  zu  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , so entstehen nur Mono- u. Triphosphat. Bei dem umgekehrten Verf. entsteht auch Diphosphat, das aber wieder in Mono- u. Triphosphat zerfällt, so daß die  $p_h$ -Kurve ein Maximum u. ein Minimum zeigt. Läßt man die Lsg. zur Einstellung des Gleichgewichts 2 Stdn. stehen, so sind beide stark abgeflacht, bei Ablesung nach 10 Tagen sind sie völlig verschwunden, es ist also kein Diphosphat mehr vorhanden, die Kurve ist das Spiegelbild der bei Neutralisation von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  mit  $\text{H}_3\text{PO}_4$  erhaltenen. Für  $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$  ist  $p_h = 4,5$ , für  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 = 8,5$ . (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 881–87. 1923. Chicago [Ill.]) HERTER.

J. W. Shipley und Ivan R. McHaffie, *Das Bicarbonatgleichgewicht. Die Hydrolyse einer gesättigten Calciumcarbonatlösung*. (Vgl. S. 507.) Vf. berechnen aus der durch elektrometr. Titration gefundenen  $[\text{H}^+]$  die Konz. der bei der Hydrolyse von  $\text{CaCO}_3$  entstehenden  $\text{OH}^-$ -Ionen, welche zu  $2,4 \cdot 10^{-3}$  g  $\text{OH}^-$  pro Liter gefunden wird, was einer Hydrolyse von 10% entspricht. (Journ. Soc. Chem. Ind. 42. T. 319–20. 1923.) JOSEPHY.

Jean Piccard, *Die Konstitutionsformel des Bariumsperoxyds*. Aus nachstehenden Gründen ist die bisherige Formulierung I. des  $\text{BaO}_2$  unzulässig: Nach der Baeyerschen Spannungstheorie kann ein stabiler Ring nach I. nicht bestehen. Nach dieser Theorie müßte  $\text{BaO}_2$  nach II. gebaut sein, da nur hierin die Winkel von der Größe der stabilen Cyclopentan- ( $+0^\circ 44'$ ) u. Cyclohexanringe ( $-5^\circ 16'$ ) sind, während sie in I. mit  $+25^\circ$  von der Größe des sehr unbeständigen Cyclopropane ( $+24^\circ 44'$ ) sein müßten. Da  $\text{BaO}_2$  aus  $\text{BaO} + \text{O}_2$  entsteht, müßte, bei B.

von I. die O=O-Bindung in  $O_2$  zerstört u. eine neue O—O-Bindung gebildet



werden (IV.). Dagegen würde die B. von II. sich zwanglos erklären nach:  $2\text{BaO} + \text{O}_2 = \text{Ba}_2\text{O}_4$  (III.). Auch die Analogie mit der B. des  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , das sich niemals aus  $\text{Na}_2\text{O}$  u.  $\text{O}_2$  bildet, läßt I. unmöglich erscheinen. Um zu einem Peroxyd von einem Oxyd aus zu gelangen, ist stets  $\text{H}_2\text{O}_2$  oder ein Deriv. davon erforderlich, in dem die O—O-Bindung schon gebildet ist. Ebenso bilden sich die Bayerschen Ketonperoxyde (V.) nur durch Carosche Säure. Dem *Bariumsuperoxyd* muß daher die Formel  $\text{Ba}_2\text{O}_4$  zukommen. (Helv. chim. Acta 6. 1036—38. 1923. Lausanne, Univ.) HABERLAND.

**Josef Preiss und Arthur Dussik, Über die Carbonate der seltenen Erden.**

I. *Bildungsverhältnisse und Hydrolyse der Ceriterdcarbonate.* Beabsichtigt, aber nicht erreicht wurde eine Trennungsmethode für *Ce*, *La*, *Nd* u. *Pr* auf Grund fraktionierter therm. Zers. des Mischcarbonats analog der Trennung des Erdalkaligemisches nach BRILL (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 45. 275; C. 1905. II. 100). — Bildungsverhältnisse: Wegen Löslichkeit der Erdcarbonate in konz. u. Fällung von Doppelcarbonaten aus mäßig konz. Lsgg. wird mit 2% Erdchlorid- u.  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsgg. gearbeitet. Soda heiß fällt ein Gemisch von  $\text{E}_2(\text{CO}_3)_3$  u.  $\text{EOH}\cdot\text{CO}_3$ , also stark bas., pulvrige Carbonate, der OH-Gehalt wechselt mit den Fällungsbedingungen (Zahlenangaben im Original) u. ist antipat der Elektropositivität der Metalle. Soda kalt fällt *La*, *Ce* u. *Pr* als fast neutrale, zuerst amorphe, beim Stehen krystallin werdende Carbonate; *Nd*. mit 5% OH-Gehalt. — Bicarbonat u.  $\text{CO}_2$  fällt reine, amorphe Carbonate, die rasch in glänzende Krystalle, sämtlich mit  $8\text{H}_2\text{O}$ , übergehen. Daraus ohne Hydratzwischenstufe nach 50 Tagen im Vakuum über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  die Dihydrate, daraus nach 50 Stdn. bei  $100^\circ$  die beständigen Monohydrate. Aus diesen können die wasserfreien Carbonate ohne Hydrolyse nur durch wochenlanges Erhitzen im  $\text{CO}_2$ -Strom auf  $200^\circ$  erhalten werden. Reines Cercarbonat oxydiert sich beim Trocknen unter gleichzeitiger Hydrolyse erst oberhalb  $110^\circ$ , basisches, wie das Hydroxyd viel leichter.  $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$  ist rein silberweiß, RAIKOWA (Chem.-Ztg. 31. 55; C. 1904. I. 695) Angabe (eidottergelb) ist auf Verunreinigung zurückzuführen, dagegen bestätigt sich, daß l. Erdbicarbonate nicht vorkommen. — Hydrolyse: Die in W. aufgeschlämmten Carbonate spalten beim mehrstd. Kochen ein Drittel ihres  $\text{CO}_2$ -Gehalts (nie mehr) ab, was präparativ die Dreiwertigkeit der seltenen Erden beweist. Ihre Basizität steht der des *Mg* am nächsten. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 131. 275—86. 1923. Treibach, Chem. Werke.) REIHLEN.

**Josef Preiss und Norbert Rainer, Über die Carbonate der seltenen Erden.**

II. *Die thermische Dissoziation der Ceritcarbonate.* (I. vgl. vorst. Ref.) Die thermische Analyse: Erhitzen im  $\text{CO}_2$ -Strom, Temp.-Ablesung alle 10 Sek., weist bei allen 4 Einzelerden auf zweistufige Dissoziation hin, die sich in einer Verflachung der Kurven zwischen  $470$  u.  $530^\circ$  u. außer bei *Ce*, das bei  $610^\circ$  nur eine leichte Verflachung zeigt, in scharfen Haltepunkten bei  $912^\circ$  (*La*),  $833^\circ$  (*Pr*) u.  $817^\circ$  (*Nd*) zu erkennen gibt. Cerfreie Mischcarbonate ergeben Kurven mit ebenfalls nur einer Verflachung u. einem Haltepunkt, das vollständige, erhaltige nur einen tiefliegenden Haltepunkt ( $530^\circ$ ). Trennbare  $\text{CO}_2$ -Abspaltung ist also nicht zu erwarten. — Es resultieren die reinen Oxyde  $\text{E}_2\text{O}_3$ , beim *Ce*  $\text{Ce}_2\text{O}_4$ , entstanden durch Red. von  $\text{CO}_2$  zu  $\text{CO}$  bei  $300^\circ$ . — Gewichtsmäßige Verfolgung der Dissoziation. 0,1 g wurden in der Mitte eines Heräusröhrenofens im  $\text{CO}_2$ -Strom je 10 Min. steigenden Temp. ausgesetzt u. analysiert. Bei *La*, *Nd* u. *Pr* führt die Disso-

ziation zwischen 350 u. 550° über die nur therm. erkennbare Stufe  $E_2O_3 \cdot 2CO_2$ , direkt zu  $E_2O_3 \cdot CO_2$ , das bei La bis 905, bei Pr bis 815, bei Nd bis 800° beständig ist u. dort sprunghaft in Oxyd übergeht. Bei Nd besteht noch zwischen 810 u. 870°  $[Nd_2O_3 \cdot CO_2] \cdot Nd_2O_3$ . Die untere stets unscharfe Dissoziationsstufe entspricht der Abspaltung der beiden endständigen  $CO_2$  im  $CO_2 \cdot O \cdot E \cdot CO_2 \cdot E \cdot O \cdot CO_2$ , u. scheint in keinem Zusammenhang mit der Basenstärke zu stehen, die obere entspricht der Abspaltung des mittleren  $CO_2$  u. ist als wahres Maß der Basenstärke anzusprechen. — Die Certerden, namentlich La, stehen darin mit einer Valenz dem Ca, mit den beiden andern dem Mg nahe. Cer nimmt eine Sonderstellung ein.  $Ce_2(CO_3)_3$  geht bei 300° in  $Ce_2O_4 \cdot 3CO_2$  über, das ohne faßbare Zwischenstufe in das zitronengelbe  $[Ce_2O_4 \cdot CO_2] \cdot Ce_2O_4$ , das einzige bei höherer Temp. beständige Cericarbonat, übergeht. Es entspricht dem  $[Nd_2O_3 \cdot CO_2] \cdot Nd_2O_3$  u. geht von 480—800° stetig in  $CeO_2$  über. Auch ein schwarzvioletttes Cericarbonat ist in engen Grenzen beständig. In Mischung verlieren die Einzelerden vollständig ihre Individualität, das La-Di-Gemisch weist in beiden Stufen eine einheitliche, scharfe, mittlere Dissoziationstemp. auf, Ce haltige Gemische folgen dem abweichenden Mechanismus der Cerdissoziation. Für das durch Hydrolyse erhaltene bas. Nd-Carbonat beweist die therm. Dissoziation die Formel  $(HO)_2Nd \cdot CO_2 \cdot Nd \cdot CO_2$ . Die Resultate der therm. Dissoziation beweisen die Dreiwertigkeit der seltenen Erden. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 131 287—98. 1923. Treibach, Chem. Werke.) REIHLN.

Anton Kleffner, *Periodische Erscheinungen bei der Elektrolyse von Chromsäure*. Die von LIEBREICH (Ztschr. f. Elektrochem. 27. 94; C. 1921. III. 276) bei der Elektrolyse von Chromsäure zwischen Eisenelektroden beobachteten periodischen Schwankungen treten nur auf, wenn die Lsg. von  $CrO_3$  eine gewisse Menge  $H_2SO_4$  enthält, woraus zu schließen ist, daß das von LIEBREICH benutzte  $CrO_3$   $H_2SO_4$ -haltig war. Da LIEBREICH die Ggw. dieser Verb. nicht berücksichtigt hat, entsprechen die von ihm aufgestellten Gleichungen nicht den tatsächlich an der Kathode stattfindenden Vorgängen. Bei der Elektrolyse reiner Lsgg. von  $CrO_3$  zeigten sich bis zu der höchsten angelegten Spannung (6,5 V.) zwischen Pt-Elektroden nur bei der Kurve für zunehmende Spannungen eine oder vielleicht zwei Unstetigkeitsstellen, wenn die Elektroden rein u. frisch geschmirgelt waren. Bei Elektroden, auf denen sich schon in einem früheren Vers. ein Belag niedergeschlagen hat, verläuft die Kurve stetig. Diesen stetigen Verlauf zeigt die Spannungskurve auch immer bei abnehmender Spannung. Bei Zusatz einer bestimmten Menge  $H_2SO_4$  treten auch bei diesen Kurven Unstetigkeiten auf, die bei weiterem Zusatz in Sprünge oder Schwingungen übergehen. Zu konz. Lsgg. von  $CrO_3$  muß eine entsprechend größere Menge  $H_2SO_4$  gefügt werden, um die Perioden hervorzurufen. An einer Kathode aus reinem Cr zeigen sich keine Unstetigkeiten, woraus hervorgeht, daß die an Pt- u. an Fe-Kathoden bei zunehmender Spannung beobachteten Unstetigkeiten allein durch das Auftreten eines Cr-Nd. hervorgerufen werden. Durch besondere Verss. wurde dargetan, daß tatsächlich die Kathode der Sitz für die Erscheinungen ist, die sich bei der mit  $H_2SO_4$  versetzten Lsg. von  $CrO_3$  als Elektrolyten zeigen. (Ztschr. f. Elektrochem. 29. 488—91. 1923. Münster i. W., Phys. Inst.) BÖTTGER.

Kotaro Oyabu, *Ein Beitrag zur elektrolytischen Abscheidung des Chroms*. Vf. hat die Stromstärke-Spannungskurven an 25%ig. Lsgg. von  $CrO_3$  aufgenommen, wenn die Kathode reines oder mit einem Überzug von Cu oder Cr versehenes Pt war. Er erhält im ersten Falle eine Kurve, die bei ansteigender Spannung der von LIEBREICH (Ztschr. f. Elektrochem. 27. 94; C. 1921. III. 276) aufgenommenen Kurve entspricht, während im 2. Fall ihr Verlauf mit dem der Kurve übereinstimmt, die SARGENT (Trans. Amer. Electr. Soc. 37. 479; C. 1921. IV. 646) an einer Cu-Kathode beobachtete. Mit der letzteren stimmt auch diejenige Kurve überein, die sich am Pt für abnehmende Spannungen ergibt. Vf. erörtert die

Gründe für den verschiedenen Verlauf der Kurven am Pt einer-, am Cu u. Cr andererseits u. sucht das Vorhandensein von zwei Knickpunkten am Pt statt des einen am Cu aus der Verschiedenheit der Überspannung für Wasserstoff an den beiden Metallen zu erklären, da die  $H_2$ -Entw. mit der Abscheidung des Cr beginnt. Ob vor eintretender  $H_2$ -Entw. die Red. Cr(3)  $\rightarrow$  Cr(2) stattfindet, kann aus der Gestalt der Kurven nicht erkannt werden; ebenso wenig läßt sich eine Erklärung für die Entstehung des Metalls Cr geben. (Ztschr. f. Elektrochem. 29. 491 bis 493. 1923.)

BÖTTGER.

**Josef Holluta**, *Der Reaktionsmechanismus der Permanganatreduktion und seine physikalisch-chemischen Grundlagen. VI. Manganimanganat als Zwischenprodukt der Manganatreduktion.* (V. vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 106. 276; C. 1923. III. 1596). Nach einer Übersicht der Arbeiten über fünfwertiges Mn, gibt Vf. seine Unters.-Resultate über das Absorptionsspektrum des *Manganats* u. des *Manganimanganats* an. Der Unterschied beider Spektren in stark alkal. Lsg. ist auffallend. Die Hauptabsorption des Manganats liegt im Blau, die des Manganimanganats fast ausschließlich im Rot. So erscheint es möglich, die Entstehung von Manganimanganaten als Zwischenprod. eines Permanganat- oder Manganatred.-Prozesses nachzuweisen. Es wird der Rk.-Verlauf der Manganatred. in stark alkal. Lsg. untersucht u. gefunden, daß sich bei einer Alkalität 4,0-n. an deutlich erkennbar ein Zwischenkörper bildet, dessen hellblaue Lsg. das Absorptionsspektrum des  $Na_2MnO_4$  zeigt. Sein Auftreten während der Rk. fällt zusammen mit dem Erreichen des Oxydationswertes von MnV. Durch Messungen in schwach alkal. Lsgg. werden die Resultate der Mitt. V. bestätigt u. festgestellt, daß die dort abgeleiteten Beziehungen auch für 2,0-n. Lsg. Geltung haben. — Die Manganatred. in stark alkal. Lsg. verläuft in 2 Phasen, was Vf. auf Grund der übrigen Vers.-Resultate auf intermediäre B. von Manganimanganat zurückführt. Die erste Phase, die B. von  $Na_2MnO_4$ , wird durch  $OH^-$  beschleunigt; die zweite, die  $Na_2MnO_4$ -Red. durch  $OH^-$  verzögert. Die Ergebnisse stehen im Einklang mit der Sauerstoffabspaltungstheorie der Oxydationsprozesse. (Ztschr. f. physik. Ch. 106. 324—40. 1923. Brünn, Dtsch. techn. Hochsch.)

ULMANN.

**Richard Lorenz, W. Fraenkel und James Silberstein**, *Gleichgewichte zwischen Metall- und Salzphasen im Schmelzfluß. 1. Das System Blei, Cadmium und Bleichlorid, Cadmiumchlorid.* Die Gleichgewichte der Rk.:



im Schmelzfluß, der immer aus einer fl. Metallphase u. einer fl. Salzphase besteht, wurden bei 600 u. 700° mit einem besonderen Schüttelapp. untersucht. Die Gleichgewichte sind unabhängig von der Menge der Komponenten, von beiden Seiten erreichbar u. von der Temp. sehr wenig abhängig. Zusatz von Bi zur Metallphase verändert die Gleichgewichte nicht. Zusatz von Sb zur Metallphase verschiebt die Gleichgewichte im Sinne obiger Rk.-Gleichung von rechts nach links. Zusatz von Alkalichlorid zur Salzphase verschiebt die Gleichgewichte von links nach rechts. Von einer bestimmten Menge des Zusatzes an wird die Veränderung des Gleichgewichtes von der Menge des Zusatzes unabhängig. Die Verschiebungen werden in Zusammenhang gebracht mit der B. von Verbb. sowohl in der Salzphase, wie in der Metallphase u. mit den durch die Metallnebelbildung erkennbaren Veränderungen der Oberflächenspannung zwischen der Metallphase u. der Salzphase. — Im Gleichgewicht:  $Mg + PbCl_2 \rightleftharpoons MgCl_2 + Pb$  besteht bei 560 u. 600° die Metallphase aus praktisch reinem Pb. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 131. 247—65. 1923. Frankfurt a. M., Univ.)

SAHMEN.

**J. Estermann und O. Stern**, *Über die Sichtbarmachung dünner Silberschichten auf Glas.* Vf. geben eine Methode zur Best. der Dicke dünner, unsichtbarer, vermittelt der Molekularstrahlungsmethode erhaltener, auf Glas befindlicher, durch

physikal. Entw. (Hydrochinonlsg. u.  $\text{AgNO}_3$ -Lsg.) sichtbar gemachter Ag-Schichten an. Die Grenze der noch sichtbar zu machenden Schichtdicken liegt bei ca.  $2,10^{-9}$  cm, die der so sichtbaren bei  $5,1 \cdot 10^{-8}$  cm. Auch vermittelt Cd-Dampf lassen sich unsichtbare Ag-Schichten nachweisen. Die gleichen Verss. haben Vf. auch mit Cu-Schichten ausgeführt. (Ztschr. f. physik. Ch. 106. 399—402. 1923. Hamburg, Univ.)

ULMANN.

J. Estermann, *Über die Struktur dünner Silberniederschläge*. (Vgl. vorst. Ref.). Ultramikroskop. Unters. zeigt bei ca. 300-facher Vergrößerung, daß eine dem unbewaffneten Auge unsichtbare, durch die Molekularstrahlungsmethode erhaltene Ag-Schicht eine diskontinuierliche Struktur besitzt. Deutlich werden Einzelkristalle sichtbar. Da ein ultramikroskop. Teilchen aus 1000 Atomen bestehen muß, so folgert Vf., daß diese Kristalle nur entstehen können, indem die Ag-Atome beim Auftreffen auf das Glas an der Auftreffstelle nicht liegen bleiben, sondern zunächst absorbiert werden u., genau wie bei der Kristallbildung in Lsgg., so lange beweglich bleiben, bis sich durch Zusammenstöße größere Aggregate gebildet haben. Die „mittlere freie Weglänge“ der Atome in der Adsorptionsschicht muß mindestens von der Größenanordnung 100 Atomdurchmesser sein. (Ztschr. f. physik. Ch. 106. 403—6. 1923. Hamburg, Univ.)

ULMANN.

Fritz Ephraim, *Zur Kenntnis der Tripelsalze*. (27. Mitteilung. *Über Nebenvalenzverbindungen*.) (26. vgl. EPHRAIM u. AELLIG, Helv. chim. Acta 6. 37; C. 1923. I. 912.) Am Beispiel der *Tripelnitrite*, Verb. der Form  $\text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$  läßt sich zeigen, wie die Existenzfähigkeit dieser Salze von der Größe der Komponenten (d. h. ihrem Atomvol.) abhängig ist. Im Kalium-Blei-Kupfernitril ist Cu (Atomvol. 7,1) ersetzbar durch Fe (7,1), Co (6,8) u. Ni (6,6), keinesfalls aber durch Metalle mit größerem Atomvol., z. B. Mn (7,4) oder Zn (9,2). — Pb obiger Verb. (Atomvol. 18,2) ist ersetzbar durch Ca (25,2), Sr (32,6) oder Ba (36,3) u. kann durch kein Metall mit kleinerem Atomvol. (z. B. Hg 14,1 oder Mg 14,0) ohne weiteres ersetzt werden. — K (45,3) kann ersetzt werden durch Rb (56,2),  $\text{NH}_4$  oder Cs (70,4), nicht aber durch Na (22,9) oder Tl (17,2). Weshalb besonders Nitrite zur B. von Tripelsalzen befähigt sind, ist noch nicht klar; außer ihnen sind noch Cyanide u. Rhodanide dazu imstande. Nicht nur die schwächsten Säuren bilden solche Salze, sondern vereinzelt existieren auch Tripelsalze starker Säuren, z. B. *Polyhalit*,  $\text{K}_2\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Die Seltenheit der B. von Tripelsalzen kann wohl darauf zurückgeführt werden, daß aus ihnen zahlreiche Spaltprodd. entstehen, von denen eins das Tripelsalz an Schwerlöslichkeit übertrifft u. dadurch beim Auskristallisieren das Tripelsalz nicht zur Geltung kommen läßt. Das von v. BONSDORFF (POGG. ANN. 33. 81 [1834]) dargestellte Tripelchlorid, Verb.  $6\text{KCl}, \text{CuCl}_2, 3\text{HgCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$  existiert nicht, dagegen gelang Vf. die Darst. eines Tripelchlorids der Form  $8\text{KCl}, \text{CuCl}_2, 4\text{HgCl}_2$ , bezw.  $\text{CuCl}_2, 4\text{K}_2\text{HgCl}_4$  sowie  $\text{KCuCl}_4, 2\text{KPbCl}_4$ , in beiden waren weder Cu durch Ni, oder Pb durch Ba oder Ca, noch Cl durch Br ersetzbar. Von einer aus  $\text{HgCl}_2, \text{CuCl}_2$  u.  $\text{KNO}_3$  erhaltenen Verb. konnte nicht sicher festgestellt werden, ob sie als wahres Tripelsalz anzusehen ist. — *Kaliumkupfernitril* hat die Formel  $\text{K}_5[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ , also Koordinationszahl 6.

Versuche. *Kaliumkupferbleitripelchlorid*,  $\text{KCuCl}_2, 2\text{KPbCl}_4$ . Darst.: 5 g KCl, 5,7 g  $\text{CuCl}_2, 2\text{H}_2\text{O} + 50$  ccm HCl (D. 1,19) digeriert, danach 4,65 g  $\text{PbCl}_2$  (fein gepulvert) eingetragen, wird durch Aufschlännen von Pb-freien dicken Krystallen getrennt; sattgelbe, schwach bräunliche Krystalle, u. Mk. Prismen. — *Kaliumkupferquecksilbertripelchlorid*,  $\text{CuCl}_2, 4\text{K}_2\text{HgCl}_4$ , aus 6 Mol KCl, 1 Mol  $\text{CuCl}_2 + 3$  Mol  $\text{HgCl}_2$  in W., gelbbraune, bronzeglänzende Nadelchen, in der k. Mutterlauge nicht beständig. — Verb.  $\text{CaCl}_2, 5\text{HgCl}_2, 8\text{H}_2\text{O}$  (v. BONDORFF, POGG. ANN. 17. 130 [1829]) bzw.  $\text{CaCl}_2, 6\text{HgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$  (STRÖMHOLM, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 126. 129; C. 1923. I. 1267) existieren nicht; es handelt sich bei ihnen nach Ansicht des

Vfs. um  $\text{HgCl}_2$ , dem eine sirupöse Mutterlauge von  $\text{CaCl}_2$  anhaftet. — *Verb.*  $\text{K}_4[\text{Cu}(\text{NO}_3)_4]$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $2\text{K}_2[\text{HgCl}_4]$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , 1 Mol.  $\text{HgCl}_2$  + 6 Mol.  $\text{KNO}_3$ , mit gleicher Menge W. verreiben u. 1 Mol.  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  zugeben, schwarze Krystalle, in dünner Schicht in durchfallendem Licht grün, in reflektiertem violett, u. Mk. Quadrate; 1. in W. mit gelbgrüner Farbe, mit viel W. Trübung durch B. bas. Salzes, durch Säure verschwindend. — *Cäsiumbariumnickelnitrit*,  $\text{Cs}_2\text{Ba}[\text{Ni}(\text{NO}_2)_4]$ , durch Versetzen molekularer Mengen von  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$  u.  $\text{NaNO}_2$  in W. mit entsprechender Menge  $\text{CaCl}_2$ , anfangs ölig, später krystallin. werdender orangebrauner Nd. — *Cäsiumbleikupfernitril*,  $\text{Cs}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ , 1 Mol.  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  + 1 Mol.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  + 6 Mol.  $\text{NaNO}_2$  + 2 Mol.  $\text{Cs}(\text{NO}_3)$  in W., schwarze Krystalle, u. Mk. Kreuzchen. — *Ammoniummangancarbonat*,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $\text{MnCO}_3$ ,  $4\text{H}_2\text{O}$ , aus 10 g  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  in 75 ccm  $\text{NH}_4\text{OH}$  (15%ig.) gel. + konz. Lsg. von 5 g krystallisiertem  $\text{MnCl}_2$ , weiße Körner, u. Mk. Prismen mit Domenflächen, wl. in W. (Helv. chim. Acta 6. 920–30. 1923. Bern, Univ.)

HABERLAND.

**Fritz Ephraim und Paul Mosimann, Über Doppelhalogenide von Kobaltiakten.** Entsprechend ihrem großen Vol. u. ihrer erheblichen Elektropositivität sollte man annehmen, daß die Kobaltiake, wie die dieselben Eigenschaften besitzenden Alkalimetalle, zur B. von Doppelsalzen besonders befähigt sein müßten. Unters. ein- u. dreiwertiger kation. Kobaltiake ergab jedoch das Gegenteil. Zur B. von Doppelsalzen mit Kobaltiakten sind lediglich die Halogenide von Zn, Cd u. Hg (in einem Falle auch Pb) befähigt. Ein Grund, weshalb gerade diese Elemente solche Doppelsalze bilden, ist nicht ersichtlich. — Die Zus. der Pb-Halogenidoppelsalze läßt vermuten, daß in ihnen das  $\text{PbCl}_2$  vielleicht die Rolle des Krystallw. bei anderen Verbb. spielt, gegen diese Auffassung würde andererseits die geringe Anzahl von eintretenden Molekülen bei ähnlich konst. Verbb. sprechen, obwohl wahrscheinlich ist, daß sich diese infolge größeren Vol. gar nicht so zahlreich anlagern können als z. B. W. — Die Darstellungsfähigkeit nimmt in der Reihe  $\text{Cl} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{J}$  ab, ähnlich wie bei  $\text{PF}_5 \rightarrow \text{PCl}_5 \rightarrow \text{PBr}_5 \rightarrow \text{PJ}_5$ , worin ein Kern bestimmter Größe nur ein bestimmtes Vol. anderer Substanzen um sich sammeln kann. Die Anlagerungsfähigkeit der Schwermetallhalogenide nimmt mit dem At.-Gew. bzw. At.-Vol. zu.

**Experimentelles. Hexamminkobalti- (Luteo) - Doppelhalogenide.** *Verb.*  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2, 2\text{CdCl}_2, 3\text{H}_2\text{O}$  aus  $\text{CdCl}_2$  + Luteochlorid (auch bei großem Überschuß an  $\text{CdCl}_2$ ), krystallin. Pulver, Farbe wie Luteosalze. — *Verb.*  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2, \text{CdCl}_2, \text{H}_2\text{O}$ , 2 g Luteochlorid + 3 g  $\text{KCl}$  in 80 ccm W. mit einigen Tropfen gesätt.  $\text{CdCl}_2$ -Lsg. versetzt, Nd. von heller Luteosalzfarbe. — *Verb.*  $2[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2, 3\text{CdBr}_2, 3\text{H}_2\text{O}$  aus äquimolekularer Menge der Komponenten, braunstichige Tafeln. Ein Doppeljodid konnte nicht erhalten werden. — *Verb.*  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2, \text{ZnCl}_2, \text{H}_2\text{O}$  aus konz. Lsg. von 1 Mol. Luteochlorid + 4 oder 8 Mol.  $\text{ZnCl}_2$ , braunrote, hexagonale Prismen, aus W. nicht unzers. umkrystallisierbar. — *Verb.*  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2, 3\text{HgBr}_2$ , entsteht unabhängig von der Menge der Komponenten; u. Mk. hellbraune Nadeln, nach Abpressen auf Ton wie frisch red. Cu glänzend. — *Verb.*  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2, \text{HgBr}_2$ , aus 3 g Luteobromid in 300 ccm w. W. + 50 ccm  $\frac{1}{4}$  n.  $\text{HgBr}_2$  gel. in verd.  $\text{HBr}$  + 10 ccm konz.  $\text{HBr}$ ; u. Mk. hellbraune Blättchen, nach Abpressen auf Ton braunrot, perlmutterglänzend. — *Verb.*  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{J}_2, 3\text{HgJ}_2, 6\text{H}_2\text{O}$ , 10 ccm einer Lsg. von  $\text{K}_2\text{HgJ}_4$  mit  $\text{HgJ}_2$  gesätt. zugefügt zu 2 g Luteojodid in W., wenn kein Nd. mehr ausfällt, wird noch etwas  $\text{K}_2\text{HgJ}_4$  u. in kleinen Mengen  $\text{HgJ}_2$  zugefügt; u. Mk. rotbraune Skalenoeder, blaustichig. — *Verb.*  $2[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2, 5\text{Hg}(\text{CN})_2, \text{H}_2\text{O}$ : 8 g  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  in 90 ccm W. + 2 g festes Luteochlorid, hellrotbraune Blättchen. — *Verb.*  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2, \text{PbCl}_2$ ; 5 g Luteochlorid in 300 g w. W. (80°) + h. Lsg. von 1 g  $\text{PbCl}_2$  in 100 g W.; durch Zusatz von 10 ccm konz.  $\text{HCl}$  fällt anfangs Gemisch von  $\text{PbCl}_2$  u. Doppelsalz aus; Nadeln, heller als die ge-

wöhnlichen Luteozalze. — *Verb.*  $[Co(NH_3)_6]Cl_3, 4PbCl_2$ , aus 90° h. Lsgg. von 1 Mol. Luteochlorid u. 10 Mol.  $PbCl_2$ , Zusatz von konz. HCl bis zur beginnenden Trübung, hellrote, schillernde Blättchen. — *Verb.*  $[Co(NH_3)_6]Br_3, 4PbBr_2, 2H_2O$ , 2 g Luteobromid in 100 ccm W. + 5,5 g  $PbBr_2$  in 400 ccm W. nach Zusatz von 5 ccm 25%ig. HBr (bei 90°), flimmernde Blättchen, teilweise hellgelbe Krystalle. — *Verb.*  $3[Co(NH_3)_6]Br_3, 2PbBr_2$ , aus 1,7 g Luteobromid in 200 ccm w. W. + 200 ccm w.  $PbCl_2$ -Lsg. + 30 ccm 25%ig. HBr + 10 g KBr, auf 60° erwärmt, orangebraune Nadeln. Blättchen der Zus. 1 : 4 bleiben ungel. zurück. — *Verb.*  $[Co(NH_3)_6]Br_3, PbBr_2$ , aus h. Lsg. von 1,5 g Luteobromid, 1,5 g  $PbBr_2$ , 3 g KBr in 400 ccm W. mit 100 ccm 25%ig. HBr versetzt, Nadeln. — *Verb.*  $[Co(NH_3)_6]Cl_3, SbCl_5, H_2O$ , 2,7 g Luteochlorid + 2,2 g  $SbCl_5$  in 70 ccm W. u. Zufügen der doppelten Menge  $SbCl_5$ , hellgelb, krystallin. — *Verb.*  $[Co(NH_3)_6]Cl_3, BiCl_3$ , 40 ccm 2-n. HCl, gesätt. mit  $Bi_2O_3$  (w.) + 2 g Luteochlorid in 30 ccm n. HCl, hellgelb, feinflockig. Ein ebenso konst. Doppelbromid existiert ebenfalls, wie auch Doppelsalze mit Stannobalogeniden. Negativ verliefen Verss. zur Darst. von Doppelsalzen mit Cd-Nitrat, -pikrat, -perchlorat, -chromat u. - $\beta$ -naphthalinsulfonat; Andeutungen der B. solcher Salze wurden beim Sulfat u. Phosphat gefunden. Doppeloxalat: *Verb.*  $[Co(NH_3)_6](C_2O_4)Cl, 2CdC_2O_4, 6H_2O$ , aus 2 Mol. Luteochlorid, 3 Mol.  $CdCl_2$  + 12 Mol.  $NH_4$ -Oxalat, hellgelbe Nadeln, Zus. schwankend, in W. oder verd. Säure Zers. unter B. von Cd-Oxalat.

Aquopentamminkobalti-(Roseo)-doppelhalogenide. *Verb.*  $[Co(NH_3)_6 \cdot H_2O]Cl_3, 2CdCl_2, 3H_2O$ , 2 g Roseochlorid in 90 ccm W. + großer Überschuß gesätt.  $CdCl_2$ -Lsg., u. Mk. hellrosa Prismen. — *Verb.*  $2[Co(NH_3)_6 \cdot H_2O]Br_3, 3CdBr_2$ , 2 g Roseobromid + 6,5 g  $CdBr_2$  in 50 ccm W., dunkelrote Platten. — *Verb.*  $[Co(NH_3)_6 \cdot H_2O]Cl_3, ZnCl_2$  aus 2 g Roseochlorid + 11 g  $ZnCl_2$  in 35 ccm W., rote, schwach violette Nadeln. — *Verb.*  $[Co(NH_3)_6 \cdot H_2O]Br_3, HgBr_2$ , 2 g Roseobromid in 40 g W. + 7,5 g  $HgBr_2$  in 20 ccm 25%ig. HBr, hellrote, mkr. Nadeln. — *Verb.*  $[Co(NH_3)_6 \cdot H_2O]Br_3, 3HgBr_2$ , 2 g Roseobromid + 5,4 g  $HgBr_2$  in 30 ccm W. auf dem Wasserbad digeriert, mattrosa Krystallpulver. — *Verb.*  $[Co(NH_3)_6 \cdot H_2O]J_3, HgJ_2$ , aus 2 g Roseochlorid in 50 g W. + ebensolche,  $K_2HgJ_4$  + überschüssiges KJ enthaltend, nach Erwärmen gelbrote Nadeln. — Cis- u. trans-Dinitrotetramminkobalti-(Flavo- u. Croceo)-Salze. *Verb.* *trans*- $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]Cl, 2HgCl_2, 2H_2O$ , gesätt. Lsg. von Croceochlorid mit  $1\frac{1}{2}$  fachem Vol. gesätt.  $HgCl_2$ -Lsg., mkr. gelbe Plättchen, durch Zusatz von nur  $\frac{1}{4}$  Vol.  $HgCl_2$  Nadeln. — *Verb.* *cis*- $[Co(NH_3)_4 \cdot (NO_2)_2]Cl, 2HgCl_2$ , 300 ccm k. konz.  $HgCl_2$ -Lsg. + 2 g Flavochlorid in 40 ccm W., gelbbraune Nadeln. — *Verb.* *2 cis*- $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]Cl, HgCl_2$ , 3 g Flavochlorid in 40 ccm W. + 3 g  $HgCl_2$  + 5 g KCl in 50 ccm W., braune Nadeln. — *Verb.* *2-trans*- $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]Br, 3HgBr_2$ : 1 g Croceobromid in 200 ccm W. (50°) + Überschuß mit  $HgBr_2$ , gesätt.  $H_2HgBr_4$ -Lsg., hellgelbe Blättchen, u. Mk. grünstichig. — *Verb.* *cis*- $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]Br, 2HgBr_2$ , 1 g Flavobromid in 40 ccm W. + überschüssige mit  $HgBr_2$ , gesätt.  $H_2HgBr_4$ -Lsg., hellgelbe Nadelchen. — *Verb.* *2-cis*- $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]Br, HgBr_2, KBr$ , 1,5 g Croceobromid in 40 ccm W. + 10 g KBr u. 6 g  $HgBr_2$  in 15 ccm W., Nadeln. — *Verb.*  $3[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]J, 2HgJ_2$ , 1 g Croceojodid in 50° w. W. (250 ccm) + Lsg. von  $K_2HgJ_4$  (mit  $HgJ_2$ , fast gesätt.), dunkelgelbe Tafeln. — *Verb.*  $3[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]J, 2HgJ_2$ , hellgelbe Nadeln, aus Flavojodid. — *trans*- $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]Cl, CdCl_2$ , 1,5 g Flavochlorid in 40 ccm W. + 10 ccm gesätt.  $CdCl_2$ -Lsg., Nadeln. — *Verb.*  $2[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]Br, CdBr_2$ , 4 g  $CdBr_2$  in 20 ccm W. (50°) + festes Flavobromid, braune Nadeln. (Helv. chim. Acta 6. 1112–32. 1923. Bern, Univ.)

HABERLAND.

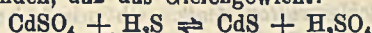
Alfred Charles Egerton und Frank Victor Raleigh, *Der Dampfdruck des Cadmiums und seiner Legierungen mit Zink.* (Vgl. auch S. 503.) Nach der Effusionsmethode (vgl. EGERTON, Proc. Royal Soc. London Serie A. 103. 469; C. 1923. III.



527) wurde der Dampfdruck der *Cd-Zn-Legierungen* bei 295,1 u. 303,7° u. des *Cd* bei 225,4 bis 303,7° bestimmt. Der Dampfdruck der fl. Legierungen gehorcht dem Gesetz von *RAOULT*. Die Versuchsergebnisse werden in Tabellen mitgeteilt. Die Messungen des Dampfdruckes des *Cd* stimmen gut überein mit den früheren Messungen von *EGERTON* (*Philos. Magazine* [6] 33. 33; C. 1917. I. 945). Die chem. Konstante des *Cd* wird zu 1,5—1,4 u. die chem. Konstante des *Zn* zu 1,19 berechnet. (*Journ. Chem. Soc. London* 123. 3024—32. 1923. Oxford, Clarendon Lab.)

SÄHMEN.

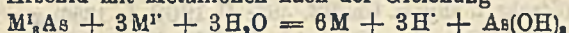
*Jean Piccard* und *Eduard Thomas*, *Bemerkungen über die Löslichkeit des Cadmiumsulfids*. Vff. fanden, daß das Gleichgewicht:



nicht nur von rechts nach links von der Temp., sondern auch von den Bedingungen des Massenwirkungsgesetzes abhängig ist. Werden gleiche Suspensionen von *CdS* in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in zwei Röhren gebracht, die eine davon zugeschmolzen u. beide bis zum Kp. der offenen Röhre erhitzt, so findet in der offenen Röhre Lsg. statt, während der Inhalt der anderen Röhre fast unverändert bleibt. Die Lsg. findet auch statt, wenn man durch die gleiche Suspension im Vakuum beim Kp. oder bei gewöhnlichem Druck u. Temp. einen  $\text{CO}_2$ -Strom mittels einer Capillare durchleitet. (*Helv. chim. Acta* 6. 1046. 1923. Lausanne, Univ.)

HABERLAND.

*A. Brukl*, *Die Darstellung von Arseniden aus Arsenwasserstoff und Metallsalzlösungen*. (Vgl. *Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch.* 121. 252; C. 1923. I. 1008.) Die Darst. von Schwermetallarseniden aus  $\text{AsH}_3$  u. Metallsalzlsg. gelang bisher deshalb nicht, weil das Arsenid mit Metalleonen nach der Gleichung



weiterreagiert. Verf. vermeidet das durch langsames Zutropfen der Metallsalzlsg. in einen mit  $\text{AsH}_3$  gefüllten Kolben. Der  $\text{AsH}_3$  wurde aus Aluminiumarsenid u. 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dargestellt. Die Schwermetallarsenide sind sehr reaktionsfähig, feucht an die Luft gebracht, oxydieren sie sich; trocken entzünden sie sich schnell. Unter Luftabschluß bei höherer Temp. geben die Arsenide der edleren Metalle fast alles As ab, die der unedleren gehen dabei in arsenärmere Verbindungen über.

*Silberarsenid*,  $\text{Ag}_3\text{As}$  aus  $\text{AgNO}_3$  oder  $\text{AgCO}_2\text{CH}_3$ , schwarzer Nd. Läßt sich nicht ohne Zers. trocknen, gibt mit konz.  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. das gelbe Doppelsalz  $\text{Ag}_3\text{As} \cdot 3\text{AgNO}_3$ . — *Auriarsenid*,  $\text{AuAs}$ , schwarz. Verd. Säuren sind ohne Einw., konz.  $\text{HNO}_3$  löst nur das As, Goldschaum bleibt zurück. Konz.  $\text{HCl}$  entwickelt wenig  $\text{AsH}_3$ . Ll. in Königs- u. Bromwasser. — *Mercurioarsenid*,  $\text{Hg}_2\text{As}$ . Schwarzer (ältere Angaben: brauner) amorpher Nd., ll. in  $\text{HNO}_3$ , dem Phosphid sehr ähnlich. — *Bleiarsenid*,  $\text{Pb}_2\text{As}_2$ . Wird durch verd. Säuren, h. W. u. Laugen zers. — *Cuproarsenid*,  $\text{Cu}_2\text{As}$ , schwarzer Nd., gegen verd. Säuren, W. u. Alkalien sehr widerstandsfähig, konz.  $\text{HCl}$  entwickelt  $\text{AsH}_3$ . — *Wismutarsenid*,  $\text{BiAs}$ , Aussehen u. Verh. wie  $\text{Cu}_2\text{As}$ . — *Cadmiumarsenid*,  $\text{Cd}_2\text{As}_2$ .  $\text{AsH}_3$  erzeugt in saurer u. neutraler Lsg. keinen Nd. In schwach ammoniakal. Lsg. ist die Fällung als  $\text{Cd}_2\text{As}_2$  dagegen vollständig. Schwarz, Zers. durch k. verd. Säuren, selbst Kohlensäure. Starke Oxydationsmittel zersetzen unter Feuererscheinung. Konz.  $\text{HNO}_3$  zersetzt so schnell, daß  $\text{AsH}_3$  z. T. unoxydiert entweicht. — *Ferroarsenid*,  $\text{Fe}_2\text{As}_2$ , u. *Nickeloarsenid*,  $\text{Ni}_2\text{As}_2$ , können nicht aus w. Lg. erhalten werden, weil in saurer u. neutraler Lsg. kein Nd. entsteht u. Ferro- bezw. Nickelhydroxyd den  $\text{AsH}_3$  zu As oxydiert. Schwarz, sehr beständig auch gegen konz. Säuren, ll. in Salpetersäure, Brom- u. Königswasser. — *Kobaltarsenid* konnte auch in alkoh. Lsg. nicht frei von As erhalten werden. *Zink- u. Manganarsenid* werden hydrolyt. so leicht zersetzt, daß man auf nassem Weg keine Einwirkungsprodd. erhält. Die Arsenide sind beständiger als die entsprechenden Phosphide. (*Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch.* 131. 236—46. 1923. Wien.)

REIHLEN.

L. M. Dennis und F. E. Hance, *Germanium. IV. Germaniumtetraoxid*. (Ztschr. f. anorg. u. angew. Ch. 129. 206—14. 1923. — C. 1923. III. 189.) BEHLE.

L. Tschugajew † und S. Krassikow, *Über komplexe Sulfosäuren des Platins*. Beim Einleiten von  $\text{SO}_2$  in eine sd. Lsg. von Tetramminplatochlorid  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  fallen blaßgelbe Nadeln von  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{SO}_3)_2]$  (I.) aus, aus der Mutterlauge durch Eindampfen weiße Blättchen von  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}\cdot\text{SO}_3]$  (II.). — (I.) gibt mit  $\text{HCl}$  leicht  $\text{SO}_2$  ab u. bildet *trans-Dichlorodiamminoplatin*; mit  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$  bildet es  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ . (II.) reagiert mit  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$  quantitativ nach:

$$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}\cdot\text{SO}_3]_2[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4] + \text{K}_2[\text{PtCl}_4] = [\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4] + 2[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}\cdot\text{SO}_3]\text{K}.$$

Beide Salze sind somit *Tetramminplatoate* (I.) des *trans-Diammindisulfoplatoats* (II.) des *trans-Diamminchlorosulfoplatoats*. Ob primär aus dem Tetramminchlorid (I.), u. daraus (II.) oder ob die Rk. umgekehrt verläuft, kann nicht entschieden werden. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 131. 299—302. 1923. St. Petersburg, Univ.) REI.

F. Kraus, *Zur Kenntnis des Rutheniumtetroxyds*. II. (I. vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 119. 217; C. 1922. II. 111.) Die widersprechenden Angaben in der Literatur über  $\text{RuO}_4$  werden dadurch erklärt, daß zwei, wahrscheinlich monotrope, *Modifikationen* des  $\text{RuO}_4$  bestehen. Die labilere, in gelben Nadeln kristallisierende Modifikation ist leicht zersetzlich, II. in W., Säuren u. Alkalien, F. 25°. Beim Schmelzen wandelt sich das gelbe  $\text{RuO}_4$  in die beständigere braune, körnig kristalline, doppelbrechende, in W., Säuren u. Alkalien wl. Modifikation um, F. 27°. Bei 40° verwandelt sich das braune  $\text{RuO}_4$  in gelben Dampf, welcher, in einem gekühlten Gefäß aufgefangen, sich zu den gelben Krystallen kondensiert. Mit konz.  $\text{NH}_3$  reagiert  $\text{RuO}_4$  unter Feuererscheinung. Es wird eine Abänderung des App. von GUTBIER (Ztschr. f. angew. Ch. 22. 487; C. 1909. I. 1386) zur Darst. von  $\text{RuO}_4$  beschrieben. Analysen ergaben für beide Modifikationen dieselbe Zus. Die *elektr. Leitfähigkeit* der wss. Lsg. des gelben  $\text{RuO}_4$  wurde gemessen, jedoch sind die Resultate infolge experimenteller Schwierigkeiten unsicher. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 131. 348—60. 1923. Braunschweig, Techn. Hochschule.) SAHMEN.

## D. Organische Chemie.

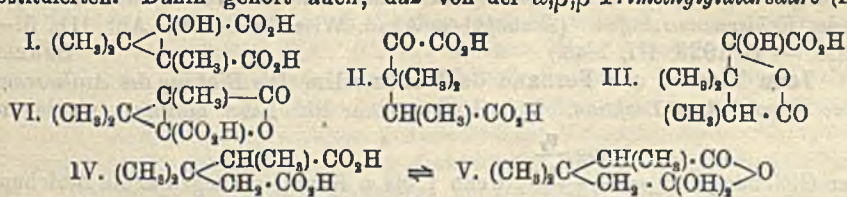
William A. Noyes, *Eine mögliche Versöhnung der Oktett- und Positiv-Negativ-Theorien der chemischen Bindung*. Zwei durch ein Elektronenpaar zusammengehaltene Atome können bei der Trennung entweder jedes ein Elektron mit sich nehmen, wonach sie beide elektr. neutral sind, oder das Elektronenpaar kann von einem der Atome mitgenommen werden, das damit elektr. negativ wird. Nach dem Verh. des H in organ. Verbb. (z. B. leichter Übergang von ionisiertem H von O zu C u. umgekehrt) ist die Annahme berechtigt, daß fast bei allen Rkk. H-Atome sich von C-Atomen in positiver Form trennen, letztere bleiben dann negativ zurück. Dies kann nützlich sein bei Voraussage des Verlaufes von Rkk., z. B. bei der Hydrolyse von Cyaniden  $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$  hält das N-Atom die Elektronen fest, wodurch sich H an das N u. das negative (OH) an C anlagert. Ebenso haftet bei Verbb.  $\text{R}\cdot\text{CH}::\text{CH}_2$  das Elektronenpaar meistens am End-C-Atom, so daß z. B.  $\text{NCl}_3$  sich so addiert, daß das positive Cl-Atom an  $:\text{CH}_2$  geht. Bei der Dissoziation des Cl, kann wohl das Elektronenpaar bei einem der beiden Atome bleiben, so daß dieses negativ u. das andere positiv wird. Es braucht auch ein Atom das Mol. nicht in derselben Form zu verlassen, in der es eingetreten ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 2959—61. 1923. Cambridge.) BEHLE.

W. Herz und Eberhard Neukirch, *Die Beeinflussung der Oxalsäurelöslichkeit durch starke Säuren*. Löslichkeitsbest. bei 25° ergaben, daß die Löslichkeit der Oxalsäure in W. durch Zusatz von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$  oder  $\text{HNO}_3$  zuerst erniedrigt wird u. bei weiterem Säurezusatz wieder zunimmt. Die Löslichkeitsminima liegen bei

ca. 5 Mol.  $H_2SO_4$ , bezw. ca. 6 Mol.  $HCl$ . Die Bestet. der Löslichkeit der Oxalsäure in wss.  $HNO_3$  sind weniger genau, da  $HNO_3$  oxydierend einwirkte. Eine Zers. der Oxalsäure durch  $H_2SO_4$  konnte nur dann nachgewiesen werden, wenn die Konz. der  $H_2SO_4$  höher als 4 Mol. war. Unter der vereinfachenden Voraussetzung, daß die Oxalsäure u.  $H_2SO_4$  als binäre Elektrolyte vollständig in die Ionen  $H^+$ ,  $HSO_4'$  u.  $HC_2O_4'$  zerfallen, wird eine Gleichung der Löslichkeit der Oxalsäure in wss.  $H_2SO_4$  abgeleitet, welche mit den Beobachtungen gut übereinstimmt. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 131. 303—9. 1923. Breslau, Univ.) SAHMEN.

Ch. M. van Deventer, *Eine verspätete Berichtigung*. Die Priorität für das *Na-NH<sub>2</sub>-Racemat* gebührt REMIGIUS FRESSENIUS u. nicht, wie fälschlicherweise angegeben (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 19. 2142. [1886]) STAEDEL oder SCACCHI. (Ztschr. f. physik. Ch. 106. 155—56. 1923. Amsterdam.) JOSEPHY.

Kantilal Chhaganlal Pandya und Jocelyn Field Thorpe, *Ringkettentautomerie*. Teil VII. *Der  $\alpha,\beta,\beta$ -trisubstituierte Glutarsäuretypus*. (VI vgl. LANFEAR u. THORPE, Journ. Chem. Soc. London 123. 1683; C. 1923. III. 1152.) Die weitere Aufklärung der in Mitt. I. (vgl. KON, STEVENSON u. THORPE, Journ. Chem. Soc. London 121. 650; C. 1922. III. 1084) untersuchten Tautomerieverhältnisse bei der Balbianischen Säure ergab, daß keine Tautomerie der Oxyring- (I.) u. der Ketoform (II.) nach Art der Formulierung nach Mitt. VI. (I. c.), sondern Tautomerie der Ketoform mit der Oxylactonsäure (II.  $\rightleftharpoons$  III.) vorliegt. Bei den  $\alpha$ -substituierten Glutarsäuren liegen also diese Verhältnisse anders als bei den in  $\alpha$ -Stellung nicht substituierten. Dahin gehört auch, daß von der  $\alpha,\beta,\beta$ -Trimethylglutarsäure (IV.)



ein „hydratisiertes“ Anhydrid (V.) besteht, wenn auch IV. u. V. nicht tautomer zu sein scheinen. — IV. wurde erst mit einigen Modifikationen nach CROSSLEY (Journ. Chem. Soc. London 79. 141; C. 1901. I. 567), dann kürzer u. leichter nach KON u. THORPE (Journ. Chem. Soc. London 121. 1795; C. 1923. I. 423) dargestellt, in welchem letzterem Falle aber zur Methylierung des  $\alpha,\alpha$ -Dicyan- $\beta,\beta$ -dimethylglutarsäureimids statt des bei Verwendung großer Mengen unsicheren Dimethylsulfats der *p*-Toluolsulfosäuremethylester benutzt wurde.

Die Monobromierung von IV. geht auf dem üblichen Wege, nur bleibt bei Veresterung des Prod. mit A. etwa 20 bis zu 49% einer sauren Fraktion, die neben den fl. sauren Estern stets noch das Lacton der  $\gamma$ -Oxy- $\alpha,\beta,\beta$ -trimethylglutarsäure enthält, aus Bzl. F. 165,5—166°, identisch mit dem von BALBIANO (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 8. 422 [1899]) aus der Säure  $C_9H_{11}O_5$  erhaltenen Prod. Nach Abfiltrieren dieser Krystalle bleibt ein Sirup der Mischung der sauren  $\alpha$ - u.  $\gamma$ -Brom- $\alpha,\beta,\beta$ -trimethylglutarsäureäthylester,  $C_{10}H_{17}O_4Br$ , die mit Alkalien in die entsprechenden Lactonsäuren, obige vom F. 165,5—166° u. deren Isomeres, das Lacton der  $\alpha$ -Oxy- $\alpha,\beta,\beta$ -trimethylglutarsäure, Nadeln, F. 163—164°, übergangen. — Das neutrale Prod. der Monobromierung erwies sich als eine Mischung der  $\alpha$ - u.  $\gamma$ -Brom- $\alpha,\beta,\beta$ -trimethylglutarsäureäthylester, die mit Alkalien ebenfalls die vorigen beiden Lactonsäuren lieferte. — Die Dibromierung von IV. ergab neben einer beträchtlichen sauren Fraktion, die dieselben Körper wie bei der Monobromierung enthielt, den  $\alpha,\gamma$ -Dibrom- $\alpha,\beta,\beta$ -trimethylglutarsäureäthylester, der bei der Dest. unter vermindertem Druck in das Lacton des  $\alpha(\gamma)$ -Brom- $\gamma(\alpha)$ -oxy- $\alpha,\beta,\beta$ -trimethylglutarsäureäthylesters,  $C_{10}H_{15}O_4Br$ ,  $Kp_{15}$  190°, übergang. — Wird das rohe Dibromtrimethyl-

glutarsäuredichlorid nicht in A., sondern in absol. Ameisensäure gegossen u. die abgeschiedenen Krystalle 2-mal mit sd. Chlf. ausgezogen, so erwiesen sich die nicht in Lsg. gegangenen Krystalle als *trans- $\alpha,\gamma$ -Dibrom- $\alpha,\beta,\beta$ -trimethylglutarsäure*,  $C_8H_{11}O_4Br_2$ , aus Chlf. u. Aceton F. 196—197° (Zers.), während aus der Chlf.-Lsg. die *cis-Form*, Blättchen aus h. Bzl., F. 158—159° (Zers.), kam. Beim Versetzen der Chlf.-Mutterlaugen mit PAe. wurde noch eines der 6 möglichen *Lactone der Bromoxytrimethylglutarsäuren*,  $C_8H_{11}O_4Br$ , aus W., Chlf oder Bzl. F. 155° erhalten; ein zweites Isomeres vom F. 132°, l. in k. Bzl., entstand beim Gießen in 80%ig. statt in absol. Ameisensäure. — Infolge der leichten Zersetzlichkeit aller Dibromderiv. der  $\alpha,\beta,\beta$ -Trimethylglutarsäuren durch Alkali konnte bei Einw. von 2-n. Sodalg. auf die Dibromierungsprodd. nicht III. erhalten werden (bei Verwendung von konz. Alkalihydroxyden entsteht  $\alpha,\beta,\beta$ -Trimethylacrylsäure, F. 70,5—71°, u. Oxalsäure), sondern es wurde ein *Isomeres von III.*,  $C_8H_{11}O_5$ , vom F. 217,5—218°, Nadeln aus Bzl. u. Aceton, isoliert neben dem löslicheren *Lacton der trans-1,3,3-Trimethylcyclopropan-2-ol-1,2-dicarbonsäure*,  $C_8H_{10}O_4$  (VI), Nadeln aus Bzl., F. 136,5—137°, l. in W., gibt kein Ag-Salt. Die beiden Lactonsäuren  $C_8H_{11}O_5$  u. VI. waren weder mit Alkalien noch mit Säuren noch über ein o-Phenylendiaminderiv. in Balbianos Säure (II.  $\rightleftharpoons$  III.) überführbar. (Journ. Chem. Soc. London 123. 2852—65. 1923. South Kensington, Imp. Coll. of Sc. and Techn.)

BEHRLE.

Robert Kremann, Eugen Hönigsberg und Otto Mauermann, *Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte*. 41. Mitteilung. *Die binären Lösungsgleichgewichte der isomeren Dinitrotoluole mit Aminen, bezw. Kohlenwasserstoffen*. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien 132. Abt. IIb. 51—67. 1923. — C. 1923. III. 1643.)

BEHRLE.

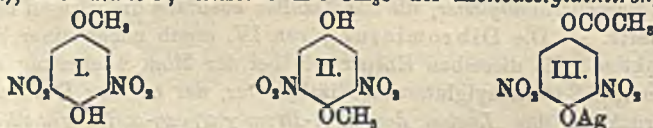
Jean Piccard und Fernand de Montmollin, *Die Bildung des Anilinschwarz, eine dimolekulare Reaktion*. Der Grad  $x$  einer Rk. kann bestimmt werden nach

der Gleichung:  $x = \frac{\log \frac{v_2}{v_1}}{\log n}$ , wenn 1 bis  $n$  Konz. vorliegen u. die Beziehungen

der Reaktionsgeschwindigkeiten zweier verschieden konz. Lsgg. bekannt sind. Mittels der Extinktion gelben Lichtes durch das aus Anilin,  $K_2Cr_2O_7$  u.  $H_2SO_4$  in verschiedenen Konz. gebildete Anilinschwarz stellten Vff. (Tabellen im Original) fest, daß die Rk. dimolekular ist. Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt stark mit der Konz. der Säure, aber der Reaktionsgrad wird dadurch nicht geändert. — Vff. konnten feststellen, daß die B. des *Anilinschwarz* eine autokatalyt. Rk. ist, u. daß sie infolgedessen als pseudopolymolekular aufzufassen ist, d. h. monomolekular wie GOLDSCHMIDT (Zar. Dtsch. Chem. Ges. 53. 28; C. 1910. I. 287) meint, aber dimolekular in Bezug auf die Reaktionsgeschwindigkeit. (Helv. chim. Acta 6. 1021 bis 1029. 1923. Lausanne, Univ.)

HABERLAND.

F. Kehrman und Gérald Jequier, *Konstitution des Dinitrohydrochinonmonomethyläthers von Weselsky und Benedict*. Die Konst. dieses Äthers (vgl. WESELSKY u. BENEDICT, Monatshefte f. Chemie 2. 369 [1881]), die schon REVERDIN u. ARMAND DE LUC (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 32. 343.; C. 1912. I. 131) als I. entsprechend erörtert hatten, konnten Vff. jetzt durch Synthese der isomeren Verb. II. sicherstellen. Aus dem *Silbersalz des Monoacetyldinitrohydrochinons* (III.), rote Nadeln, entsteht mit  $CH_3J$  der *Monoacetyldinitrohydrochinon-*



*methyläther*,  $C_8H_9O_7N_2$ , aus  $CH_3OH$  gelbe Krystalle, unl. in W., ll. in organ. Lösungsmitteln.

mitteln; unl. in k. verd. Alkali, F. 63°. Hieraus *Monomethyldinitrohydrochinon*,  $C_7H_5O_5N_2$  (II), hellgelbe Krystalle, wl. in W., ll. in Alkalien mit gelber Farbe, ll. in organ. Lösungsm. (Helv. chim. Acta 6. 949—51. 1923. Lausanne, Univ.) HAB.

F. Kehrman und Werner Klopfenstein, *Einige Bemerkungen zur Einwirkung von Salpetersäure auf das diacetylierte Derivat des Hydrochinons*. Vff. haben die Angaben von PREUSSER (Dissert. BASEL 1887) bezüglich der Einw. von  $HNO_3$  auf Diacetylhydrochinon nochmals nachgearbeitet u. dabei folgende Prodd. erhalten: *Dinitromonoacetylhydrochinon*,  $C_9H_7O_7N_2$ , durch allmähliches Eintragen von Diacetylhydrochinon in 6-fache Menge  $HNO_3$  (D. 1,5) bei 5—8°, 1½ Stde. rühren, nach Eingießen in W. wird mit 5%ig. Na-acetat extrahiert, wobei geringe Menge Mononitroverb. zurückbleibt; aus A. gelbe Tafeln, F. 94°, wl. in h. W., ll. in A., Ä., Bzl.,  $CH_3COOH$ , l. in Lg., ll. in wss. Na-Acetat mit orangeroter Farbe, woraus ebenso gefärbtes Na-Salz erhältlich.  $Na_2CO_3$  u. NaOH verseifen leicht unter B. des violetten Dinatriumsalzes des Dinitrohydrochinons. — *Dinitrodiacetylhydrochinon*,  $C_{10}H_7O_8N_2$ , aus vorigem mit Essigsäureanhydrid +  $ZnCl_2$ , aus Bzl. + Lg. Nadeln, F. 134°, unl. in W., ll. in organ. Lösungsm. — *Mononitromonoacetylhydrochinon*,  $C_8H_7O_6N$ , durch langsames Eintragen von Diacetylhydrochinon (1 Tl.) in 5 Tle.  $HNO_3$  (D. 1,45) bei 0° u. sofortiges Aufgießen auf Eis. Von etwaigem Diacetylderiv. durch Waschen mit Na-Acetat befreit. Aus 60%ig. A. zitronengelbe Nadeln, ll. in A., Ä., Bzl., wl. in W. F. 84°. — *Mononitrodiacetylhydrochinon*,  $C_{10}H_7O_8N$ , Nadeln, F. 80°, unl. in W., l. in A., Bzl. u. Ä. (Helv. chim. Acta 6. 952—54. 1923. Lausanne, Univ.) HABERLAND.

P. Karrer, E. Horlacher, F. Locher und M. Giesler, *Über proteino gene Aminoalkohole und Choline III*. (II. vgl. KARBER, Helv. chim. Acta 5. 469; C. 1922. III. 766.) Nachstehend genannte N-Dialkylleucinole bzw. ihre Derivv. wurden hergestellt u. auf anästhesierende Eigenschaften geprüft (durch CLOETTA und GRAF). Anästhesierend wirkten: *p-Aminobenzoyl-N-dimethyleucinolchlorhydrat* die entsprechende *Diäthylverb.* u. *p-Aminobenzoyl-N-pentamethylenleucinolchlorhydrat*. Am besten wirkt die Diäthylverb., sie ist reizlos, wirkt ebenso rasch u. tief wie Cocain, 8mal stärker als Novocain, die Giftigkeit am Kaninchen ist halb so groß wie die des Cocains, die Verb. entspricht allen an ein Lokalanästheticum zu stellenden Anforderungen. — Es gelang Vff. weiterhin die Synthese des 3, 4-Methylendioxyphenylalanincholiniodids sowie der unten beschriebenen Palmitin-u. Stearinsäureester.

Versuche: *p-Nitrobenzoyl-N-dimethyleucinolchlorhydrat*,  $C_{15}H_{23}O_4N_2Cl$ , aus N-Dimethyleucinol in Chlf. +  $p-NO_2 \cdot C_6H_4COCl$ , in A. + Chlf. gel., mit Ä. gefällt, gelbliche Nadelchen, ll. in W. u. A., wl. in Ä., F. 149,5°. — *p-Aminobenzoyl-N-dimethyleucinolchlorhydrat*,  $C_{15}H_{23}O_4N_2Cl$ , aus absol. A. hellgelbe Nadelchen, F. 196°, l. wie voriges. — *N-Diäthylleucinester*,  $C_{12}H_{25}O_2N$ , B.: 130 g  $\alpha$ -Brom-isocaproensäure + Lsg. von 305 g ( $C_2H_5$ )<sub>2</sub>NH in 380 ccm A. 14 Tage stehen lassen, danach 12 Stdn. unter Rückfluß kochen, A. abdest., gelatinösen Rückstand in A. mit gasförmigem HCl 10 Stdn. sättigen (die letzten 4 Stdn. Einleiten unter Kochen), schwach gelbes Öl,  $Kp_{730}$  204—208°, l. in W., A. u. Ä. — *N-Diäthylleucinol*,  $C_{10}H_{23}ON$ , aus vorigem in A. durch Aufgießen auf Na, nach Beendigung der ersten heftigen Rk. im Ölbad erhitzt, wenn Na verschwunden ist, W. zugegeben u. nach Abdest. des A. u. Zufügen von W. mit Ä. extrahieren; farbloses Öl,  $Kp.$  208—211°, l. in W., A. u. Ä. — *p-Nitrobenzoyl-N-diäthylleucinolchlorhydrat*,  $C_{17}H_{27}O_4N_2Cl$ , aus A. + Ä. + Chlf. gelbliche Nadeln, F. 163° (abhängig von der Schnelligkeit des Erhitzens), ll. in W., A., Chlf., unl. in Ä. — *p-Aminobenzoyl-N-diäthylleucinolchlorhydrat*,  $C_{17}H_{29}O_4N_2Cl$ , aus A. weiße Blättchen, F. 191°, ll. in W., wl. in k. A., unl. in Ä. — *N-Pentamethylenleucinester* B. analog der Diäthylverb. aus Piperidin (3std. Erhitzen im Autoklaven bei 100—110°),  $Kp_{730}$  248—255°. —

*N*-Pentamethylenleucinol, Kp. 250—252°, l. in W. u. Ä., Geruch bas. — *p*-Nitrobenzoyl-*N*-pentamethylenleucinolchlorhydrat,  $C_{18}H_{17}O_4N_2Cl$ , aus A. + Ä. warzenförmige Drusen, aus Prismen bestehend, F. 156°, Sintern von 141° ab. — *p*-Aminobenzoyl-*N*-pentamethylenleucinolchlorhydrat,  $C_{18}H_{19}O_4N_2Cl$ , aus A. + Ä. warzenförmige Krystalle. — *N*-Di-*n*-propylleucinol, B. analog der Diäthylverb. Hieraus *p*-Nitrobenzoyl-*N*-di-*n*-propylleucinolchlorhydrat, Prismen. — Piperonylbromid,  $C_8H_7O_2Br$ , aus Piperonylalkohol in Bzl. + gasförmigem HBr bei 0°; aus PAe. Nadelchen, sehr ll. in organ. Mitteln. — Piperonylmalonsäureester durch Eintragen von Malonsäureester in h.  $C_2H_5ONa$  u. Zutügen des vorigen, gelbliches Öl, Kp.<sub>16</sub> 200—220°. — Piperonylmalonsäure,  $C_{11}H_{11}O_6$ , ll. in Ä. u. A., wl. in Bzl., aus h. W. F. 156°. — Brompiperonylmalonsäure,  $C_{11}H_9O_6Br$ , bräunliches, dickes Öl, schwer krystallisierbar, aus Ä. + Bzl. Krystalle F. 147—148° (Gasentw.) Durch Erhitzen des Öls auf 120—130° hieraus entsprechende Brompiperonylessigsäure, woraus mit 33% ig. alkoh.  $NH(CH_3)_2$  im Rohr bei 100° *N*-Dimethylmethylenedioxyphenylalanin. Durch Schütteln des hieraus zu erhaltenden Esterchlorhydrats mit KOH entzucht *N*-Dimethylmethylenedioxyphenylalaninäthylester, viscoses, gelbes Öl, Kp.<sub>14</sub> 200°. — *N*-Dimethylmethylenedioxyphenylalaninol, Kp.<sub>14</sub> 180°; Chlorhydrat,  $C_{12}H_{18}O_3NCl$ , aus A. + Ä. weiße Blättchen, ll. in W., aus  $CH_3OH$  + Ä. F. 165°. — Jodmethylat des *N*-Dimethylmethylenedioxyphenylalanincholins, Krystalle, aus A. + W. F. 184°. — *p*-Methoxyphenylalanincholinjodidstearinsäureester,  $C_{21}H_{35}NO_5J$ , aus d,l-Methyläthertyrosincholinjodid + Stearinsäurechlorid, aus Ä. Nadeln, wl. in k. W. u. A. ll. in h. A. F. unscharf: Sintern bei 98°, Tropfenb. bei 105—110° fl. bei 195°. — *p*-Methoxyphenylalanincholinjodidpalmitinsäureester,  $C_{29}H_{52}NO_5J$ , F. 138—141°. — Alanincholinjodidstearinsäureester,  $C_{24}H_{40}O_2NJ$ , aus absol. A. seiden glänzende Blättchen, F. 210—212°. — Alanincholinchloridstearinsäureester,  $C_{24}H_{40}O_2NCl$ , aus absol. A. + Ä. Nadeln, Erweichen bei 202°, F. 205°. — Alanincholinjodidpalmitinsäureester,  $C_{22}H_{36}O_2NJ$ , weiße Nadeln, Erweichen bei 203°, Tropfenb. bei 208°, fl. bei ca. 210°. — Alanincholinchloridpalmitinsäureester,  $C_{22}H_{36}O_2NCl$ , Erweichen bei 202°, F. 205°. (Helv. chim. Acta 6. 905—19. 1923. Zürich, Univ.) HAB.

Marcel Godchot, Über einige Synthesen zweibasischer Säuren mit Ätherfunktion.

Die von JUNGFLIEß u. Vf. (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 979. 145. 70. 146. 26; C. 1907. II. 136. 893. 1908. I. 716) zur Darst. derartiger Säuren in der aliphat. Reihe benutzte Methode, Einw. von Estern von  $\alpha$ -Halogensäuren auf die Na-Derivv. der Ester von Oxyssäuren, wurde auf Herst. analoger Verb. mit 1 oder 2 aromat. Radikalen ausgedehnt. —  $\alpha, \alpha'$ -Diphenyldiglykolsäure,  $HO_2C \cdot (C_6H_5)CH \cdot O \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$ , aus  $\alpha$ -Bromphenylessigsäureäthylester u. der Na-Verb. des Phenylglykolsäureäthylesters, Verseifung des entstehenden, auch im Vakuum nicht unzersetzt destillierbaren Esters, prismat. Nadeln, Zers. oberhalb 300°, unl. in W., wl. in organ. Mitteln außer Eg. —  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -phenyldiglykolsäure,  $HO_2C \cdot (CH_3)CH \cdot O \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$ , entsprechend mit  $\alpha$ -Brompropionsäureester, Nadeln (aus Bzl. + Ä.), F. gegen 188°. *K*-Salz, wl. in A. Diäthylester, Kp.<sub>16</sub> ca. 180—190° (teilweise Zers.). —  $\alpha$ -Phenyldiglykolsäure,  $HO_2C \cdot (C_6H_5)CH \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ , entsprechend aus Monochloressigsäureäthylester, sirupöse Fl., Kp.<sub>16</sub> ca. 203° mit geringer Veränderung. *K*-Salz, l. in A. Diäthylester, angenehm riechende Fl., Kp.<sub>10</sub> ca. 182—184°, D.<sup>20</sup> 1,127,  $n_D^{21} = 1,4925$ . Diamid, Krystallwarzen (aus Aceton), F. 159—160°, wl. in Bzl. u. Ä. (C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 1224—26. 1923.) SPIEGEL.

F. Kehrman und Charles Buffat, Notiz über einige Farbstoffderivate des Dibiphenyläthylens. Aus dem KW-stoff + konz.  $H_2SO_4$  entsteht bei Wasserbadtemp. eine Sulfosäure, ll. in W., rotorange, die Wolle u. Seide ähnlich wie Orange II färbt. — Durch Nitrieren des KW-stoffs in Eg. erhält man ein Gemisch von Nitroderivv., teilweise entstanden durch Addition von  $NO_2$  an die Doppelbindung u. durch Nitrierung der Benzolkerne. Durch sd. A. werden die ersteren  $NO_2$ -Gruppen

abgespalten, u. aus dem A. sind zwei Nitroderiv. Verb.  $C_{16}H_{14}O_4N_2$  zu isolieren. Die Verb. mit F. 171° besteht aus roten Körnchen, wl. in A., die zweite mit F. 170° bildet orangefarbene Prismen, ll. in A. Die hieraus zu erhaltenden Amine sind rot, ihre Chlorhydrate orange gefärbt. (Helv. chim. Acta 6. 955—56. 1923. Lausanne, Univ.)

HABERLAND.

**Pierre Bedos**, Über *Orthocyclohexylcyclohexanol*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 111; C. 1923. III. 1219.) Nach dem Verf. von Vf. u. GODCHOT wurde aus *Cyclohexenoxyd* u. *Cyclohexylmagnesiumchlorid* die genannte Verb. von nebenst. Konst. in ziemlich guter Ausbeute gewonnen. Farblose Fl., Kp.<sub>12</sub> 134 bis 136°, D.<sup>18</sup> 0,971, n<sub>D</sub><sup>18</sup> = 1,4914. *Phenylurethan* daraus, Prismen, F. 122°. Bei Herst. aus  $\alpha$ -*Cyclohexylidencyclohexanon* durch stufenweise Red., erst mit Na u. A. zum Alkohol, dann mit kolloidalem Pt zur gesätt. Verb. oder in umgekehrter Reihenfolge, entsteht ein Gemisch von 2 Stereoisomeren, Kp. 136—138°, das mit Phenylisocyanat ein schwer trennbares Gemisch von 2 *Phenylurethanen*, F. 108—112° u. F. 122—128°, liefert. Sowohl aus dem nach dem ersten Verf. erhaltenen Alkohol, wahrscheinlich der *cis*-Verb., als auch aus dem Stereoisomergemisch entsteht durch  $H_2CrO_4$  in essigsaurer Lsg. dasselbe *o*-*Cyclohexylcyclohexanon*,  $C_{12}H_{20}O$ , Kp.<sub>12</sub> 128—130°, D.<sup>23</sup> 0,969, n<sub>D</sub><sup>23</sup> = 1,4840; *Semicarbazon*, F. nach langsamem Beginn bei ca. 175° unter Zers. 180—182°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 958—60. 1923.)

SPIEGEL.

**Hans Eduard Fierz-David** und **Maurice Braunschweig**, Über die *Naphthylaminendisulfosäuren 2,5,7 und 2,6,8*. Mittels der Mg-Salze lassen sich die beiden Säuren trennen, da das Mg-Salz der 2,5,7-Säure in W. mehr als doppelt so ll. ist als das der 2,6,8-Säure. Darst. der *Naphthylaminendisulfosäure-2,6,8*: 192 g trocknes  $\beta$ -*Naphthylaminsulfat* unter 60° eintragen in 750 g Monohydrat (40 Minuten), 1 Stde. auf 40° erwärmen, danach innerhalb 1 Stde. (Kühlung) 700 g  $H_2SO_4$  mit 62,4%  $SO_3$  zugeben, Temp. auf 85° steigern; wenn eine Probe in 10-facher Menge W. klar l. bleibt noch 8 Stdn. (letzte auf 90°) erhitzen, dann auf 60° abkühlen u. in Eisw. gießen. Die Säure fällt innerhalb 4 Stdn. aus; nebenbei gebildete Trisulfosäure 2,1,5,7 bleibt in Lsg. Die Disulfosäure wird gereinigt durch Lösen in sd. W. (10-fache Menge) u. Fällen mit konz. HCl (Ausbeute 41,3% d. Th.). Nach Kochen der Mutterlauge der 1. Fällung (1 Stde.) scheidet sich die *Naphthylaminendisulfosäure-2,5,7* + 5 aq. ab, aus h. W. (1 Tl.) mit konz. HCl (2 Tle.) gefällt rhomb. Nadeln, aus W. Blättchen. Krystallw. wird bei 150° vollständig abgegeben, wss. Lsg. bläut Kongopapier. Ihr Na-Salz krystallisiert mit 6 Mol. W., Nadeln; saures Na-Salz + 4 aq. rhomb. Nadeln, K-Salz + 2  $H_2O$  verliert bei 120° alles W., rhomb. Nadeln; saures K-Salz + 4  $H_2O$  rhomb. Prismen, bei 120° 3 Mol W., Rest bei 150° abgehend;  $NH_4$ -Salz + 3  $H_2O$  rhomb. Prismen; Ca-Salz + 4  $H_2O$  pseudo-hexagonal; Sr-Salz + 4  $H_2O$ ; Ba-Salz + 3  $H_2O$ , schon bei 120° fortgehend; Mg-, Zn- u. Co-Salze mit 8  $H_2O$ , Pb- u. Ni-Salze 6  $H_2O$  alle rhomb. Nadeln oder Prismen bildend. — *Naphthylaminendisulfosäure-2,6,8* + 4  $H_2O$ , monokline Nadeln, nimmt im Gegensatz zur 2,5,7-Säure in wss. Lsg. bei Ggw. von NaOCl kein Br auf; Na-Salz + 3  $H_2O$  Prismen, 2  $H_2O$  entweichen bei 120°, Rest bei 150°; saures Na-Salz + 4  $H_2O$  Nadeln; K-Salz + 2  $H_2O$  Prismen; W. entweicht bei 120°; saures K-Salz + 2  $H_2O$ , lange rhomb. Krystalle, W. entweicht nicht vollständig bei 150°;  $NH_4$ -Salz + 2  $H_2O$  monoklin, Erdalkali-, Zn- u. Co-Salze monokline Tafeln, letztere mit 8 W.; Ca-, Sr-, Ba-Salze 3 W.; Pb-Salz + 1  $H_2O$  Nadeln, W. entweicht bei 120°; Ni-Salz + 6  $H_2O$  grüne, monokline Prismen, W. entweicht bei 150° Rückstand hellgelb. (Helv. chim. Acta 6. 1146—51. 1923. Zürich, Techn. Hochsch.)

HABERLAND.

**Hans Eduard Fierz-David** und **Armin W. Hasler**, Über die *Disulfuration des Naphthalins*. 1,5-*Naphthalindisulfosäure*: durch Eintragen von 120 g  $C_{10}H_8$  in

300 g Monohydrat (Rühren), sobald die M. dick wird, tropfenweise 300 g Oleum (64%  $\text{SO}_2$ ) zufügen (Temp. nicht über 30°), dann 8 Stdn. bei 40° rühren, nach Beendigung in 3 l W. gießen, 52,5 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  zufügen, zum Kp. erhitzen, mit  $\text{BaCO}_3$  neutralisieren; nach Eindampfen auf  $1\frac{1}{2}$  l mit  $\text{HCl}$  bis zur Bläuung von Kongopapier versetzen u.  $\text{BaCl}_2$ -Lsg. zufügen. So erhaltenes Ba-Salz,  $\text{BaC}_{10}\text{H}_8(\text{SO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$  bildet sternförmige Spieße oder Platten. Ausb. 70–72%. Freie Säure aus h. W. durch Versetzen mit  $\text{HCl}$  Täfelchen (monoklin), krystallisiert mit 4 Mol W., die zur Hälfte im Vakuum bei 55° abgegeben werden, Rest des W. geht bei 125° fort; F. der W.-freien Säure 240–245° (Zers.), Geschmack stark sauer, adstringierend, l. in 0,98 Tln. W. von 20°, nicht zerfließlich. Li-, Na-, K-Salz monoklin, Ca-Salz triklin krystallisieren mit  $2\text{H}_2\text{O}$ , Rb, Cs, Tl,  $\text{NH}_4$ -Salz ohne W., monoklin, Sr- u. Ba-Salz mit 1 Mol W., Pb-Salz 3, Mg-, Zn-, Co-, Ni- u. Cu-Salz mit 6 W. — *Sulfamid* unl. in allen Lösungsm., aus verd.  $\text{NaOH} + \text{HCl}$  Nadeln, bei 310° nicht geschmolzen; *Sulfamid*, F. 248–249°. Bei der Sulfurierung entsteht nebenbei eine geringe M. der 1,6-Naphthalindisulfosäure, die vorteilhafter nach folgendem Verf. dargestellt wird: 128 g  $\text{C}_{10}\text{H}_8$  unter Rühren bei 165° allmählich mit 200 g Monohydrat versetzt, nach  $\frac{1}{2}$  Stde. auf 30° abgekühlt u. im Laufe 1 Stde. 275 g Oleum von 66%  $\text{SO}_2$  (Temp. nicht über 35°) zutropfen lassen, 9 Stdn. auf 40° erwärmen, mit 2 l W. verd., zum Kp. erhitzen durch  $\text{BaCO}_3$  neutralisieren, Filtrat mit 106 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  versetzen, Lsg. der Na-Salze auf 500 ccm eindampfen, dann unter Rühren auf 20° abkühlen, wodurch Na-Salz der 1,6-Säure sich ausscheidet (40–45%), Sulfochlorid F. 127–128°. Freie Säure enthält 4 Mol W., die im Vakuum allmählich abgegeben werden, bei 125° schm. unter Zers., an feuchter Luft zerfließlich, l. in 0,61 Tln. W. von 20°, aus W. oder konz.  $\text{HCl}$  monokline Prismen. *Sulfamid*, F. 297–298°, wl. in W., A. u. Eg., ll. in  $\text{NaOH}$ . — Na-Salz mit 7 W., K-Salz ohne W.,  $\text{NH}_4$ -Salz mit 2 W., Ca- u. Pb-Salz mit 4 W., Sr-Salz mit 5 W., Ba-Salz  $3\frac{1}{2}$  W., Mg-, Zn-, Co-, Ni-Salz mit 6, Cu mit 4 W. Bei dieser Rk. entstehen geringe Mengen 2,7- u. 2,6-Disulfosäure; letztere bildet ein wl. Ba-Salz u. kann dadurch von den Isomeren getrennt werden, Sulfochlorid F. 225–226°. Es werden ungefähr gebildet: 25% 2,6-, 65% 2,7- u. 10% 1,6-Disulfosäure nach folgendem Verf.: 125 g  $\text{C}_{10}\text{H}_8$  bei 165° innerhalb 15 Minuten mit 200 g 100%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzt, danach bei 160° nochmals 400 g 100%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zugeben u. erhitzen (ca. 8 Stdn. auf 180°). Nur 2,6-Disulfosäure, wie EBERT u. MERZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 9. 592 [1876]) angeben, entsteht auf keinen Fall. — 1,6- u. 1,5-Disulfosäure 8 Stdn. mit 93%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf 160° erhitzt wurden zu 21% in 2,6-Disulfosäure umgewandelt; aus dem Ba-Salz der 2,6-Säure entsteht analog zu 13% 2,7-Disulfosäure.

Der Nachweis der 2-Naphthalinmonosulfosäure neben anderen Naphthalinsulfosäuren gelingt am besten durch Überführung der Na-Salze in die Chloride u. Amide, Lösen in 20%ig.  $\text{NaOH}$ , abkühlen auf 0°, wodurch das Na-Salz des 2-Amide als glänzende Blättchen abgeschieden wird. — Ca-Salz der 2,6-Naphthalindisulfosäure wird unl. abgeschieden durch Erhitzen der wss. Lsg. im geschlossenen Gefäß auf 130°. Ba-Salz enthält 1 Mol W. (Helv. chim. Acta 6. 1133–46. 1923. Zürich, Techn. Hochsch.)

HABERLAND.

A. M. Howald und Alexander Lowy, *Katalytische Aminierung von  $\beta$ -Naphthol und Chlorbenzol im Dampfzustand*. Läßt man Dämpfe von  $\beta$ -Naphthol +  $\text{NH}_3$  über mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  überzogene Bimssteinstückchen bei erhöhter Temp. streichen, so bildet sich bei einer optimalen Temp. von 430–450°  $\beta$ -Naphthylamin in Mengen bis 95,5%, neben kleinen Mengen  $\beta,\beta$ -Dinaphthylamin (Tabellen u. Kurven über Ausbeute unter verschiedenen Bedingungen im Original). Mit Ti- u. Th als Katalysator weniger gute Ergebnisse.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  analog mit  $\text{NH}_3$  behandelt, gab mit den verschiedensten Katalysatoren (Ni, Fe, Cu, Mo, Pt, Ti,  $\text{V}_2\text{O}_5$ , Tierkohle) keine oder nur ganz geringe B. von  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  bei Temp. zwischen 380 u. 580° infolge Ver-



giftung des Katalysators durch die gebildete HCl. Gleichfalls negative Ergebnisse wurden erhalten mit  $C_6H_5Br$ ,  $C_6H_5J$ ,  $p - C_6H_4Cl_2 + NH_3$  u. Fe als Katalysator. (Ind. and Engin. Chem. 15. 397—401. 1923. Pittsburgh, Univ.) HABERLAND.

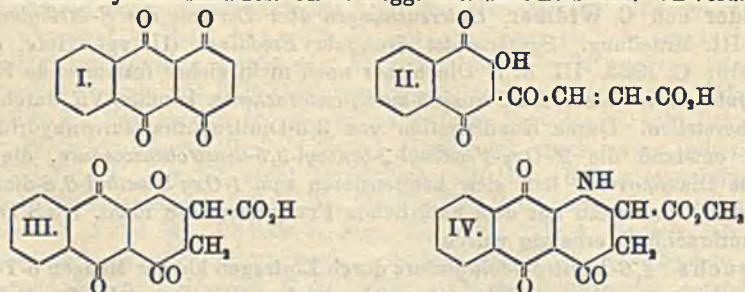
R. Eder und C. Widmer, *Untersuchungen über Derivate des  $\beta$ -Methylanthrachinons*. III. Mitteilung. *Synthese des Frangula-Emodins*. (II. vgl. Helv. chim. Acta 6. 419; C. 1923. III. 51.) Die bisher noch nicht sicher feststehende Konst. des *Frangulaemodins* als 1,6,8-Trioxo-3-methylanthrachinon konnten Vff. durch Synthese sicherstellen. Durch Kondensation von 3,5-Dinitrophthalsäureanhydrid mit m-Kresol entstand die 2'-Oxy-4'-methyl-2-benzoyl-3,5-dinitrobenzoesäure, die entsprechende Diaminoverb. ließ sich kondensieren zum 1-Oxy-3-methyl-6,8-diaminoanthrachinon, woraus ein mit dem natürlichen Frangulaemodin ident. 1,6,8-Trioxo-3-methylanthrachinon erhalten würde.

Versuche. 4,6-Dinitro-o-toluylsäure durch Eintragen kleiner Mengen o-Toluylsäure in ein unter 0° abgekühltes Gemisch gleicher Voll. konz.  $H_2SO_4 + HNO_3$  (D. 1,52), wobei die Temp. nicht über 30° steigen soll, u. das Gemisch vor weiterer Zugabe immer wieder auf 0° abgekühlt wird (Ausbeute 95% d. Th.). — 3,5-Dinitrophthalsäure aus vorigem durch 5std. Erhitzen mit  $HNO_3$  (D. 1,15) im Rohr auf 160°, mit HCl angesäuert u. ausgeäthert (Ausbeute 93%). — 3,5-Dinitrophthalsäureanhydrid,  $C_8H_4O_6N_2$ , aus vorigem durch Kochen mit Essigsäureanhydrid u. Versetzen der konz. Lsg. mit Bzl., F. 163—164°, Nadeln, hygroskop., l. in Eg. u. A., wl. in Ä., unl. in Bzl. u. Lg. In W. langsam l. unter Rückb. der Säure. — 2'-Oxy-4'-methyl-2-benzoyl-3,5-dinitrobenzoesäure,  $C_{15}H_{10}O_8N_2$ , aus dem Anhydrid in Kresol durch  $AlCl_3$  bei 120—130°, mit Bzl. nach Zers. durch HCl u. Entfernen des m-Kresols extrahiert; aus  $CH_2OH$  grünlichgelbe Blättchen, F. 236—237°, l. in konz.  $H_2SO_4$  mit grünlichgelber Farbe, ll. in A. u. Eg., l. in Ä., wl. in Bzl. u. W. Lsgg. in Alkalien oder  $NH_4OH$  dunkelgelb; beim Kochen Abscheidung weißer Flocken, Verb.  $C_{15}H_{11}O_8N$  aus A. oder Eg. weiße Nadeln, F. 251—252° (Zers.), ll. in A. u. Eg., hieraus durch W. krystallin. fällbar, l. in konz.  $H_2SO_4$  mit gelber Farbe, l. in verd. Alkali, unl. in konz., sauer, gibt mit  $Fe(SO_4)_2 + NH_4OH$  eine Aminoverb., F. 305—306° (Zers.), gelbe Nadeln. — 2'-Oxy-4'-methyl-2-benzoyl-3,5-diaminobenzoensäure,  $C_{15}H_{14}O_4N_2$ , aus der Dinitroverb. durch Red. mit  $Fe(SO_4)_2 + NH_4OH$ , mit  $CH_3COOH$  ausgefällt, aus verd. A. gelbliche Nadeln, F. 233—234°, ll. in A. u.  $CH_3COOH$ , wl. in Bzl., l. in Alkalien u. konz.  $H_2SO_4$  mit gelber Farbe. — 6,8-Diamino-1-oxy-3-methylanthrachinon,  $C_{15}H_{13}O_3N_2$ , durch Eintragen der vorigen Verb. in konz.  $H_2SO_4$  (160—170°), aus Bzl. mit Lg. gefällt rote Nadeln, F. 306—307°, ll. in Bzl. u. Eg., unl. in W., l. in h. Lauge, woraus beim Erkalten Ausscheiden eines Alkalisalzes; l. in konz.  $H_2SO_4$  mit gelber Farbe. — 1,6,8-Trioxo-3-methylanthrachinon, aus vorigem durch Diazotieren n. Verkochen, aus Pyridin + W. orange-farbene Nadeln, F. 256°, ident. mit dem natürlichen Emodin. (Helv. chim. Acta 6. 966—81. 1923. Zürich, Techn. Hochsch.) HABERLAND.

Roland Scholl, Peter Dahll und Fritz Hansgirk, *Über die Einwirkung von Ferricyankalium auf Chinizarin in alkalischer Lösung*. Chinizarin wird von  $K_2FeCy_6$  in alkal. Lsg. wie Alizarin (SCHOLL u. ZINKE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 51. 1419; C. 1919. I. 638) nach der Gleichung oxydiert:  $C_{14}H_8O_4 + 2O = C_{14}H_8O_6$ . Die neue Säure besitzt nach Entstehungsweise u. Eigenschaften, auch der ihrer Ester, Konst. II. Das Dichinon I. ist als Zwischenprod. anzunehmen. — Wie häufig bei Olefincarbonsäuren ähnlicher Konst. erlangt die Doppelbindung ihre Additionsfähigkeit erst nach Veresterung des Carboxyls.

Versuche. (Mit Peter Hasenlever und Fritz Fleischmann.) 1,4-Chinon der  $\beta$ -[2-Oxy-3-naphthoyl]-acrylsäure oder  $\beta$ -[2-Oxy-1,4-naphthochinonoyl(3)]-acrylsäure,  $C_{14}H_8O_6$  (II.). Aus Chinizarin mit ca. 6 Mol.  $K_2FeCy_6$  in überschüssiger verd. KOH bei 25° (3 Min.), mit eiskalter konz. HCl fällen. Reinigung mit k.

Aceton, dann über das Di-K-Salz (vgl. unten). Gelbe Nadeln aus Eg., Zers. bei ca. 190°, meist wl., ll. in h.  $\text{CaCl}_2$ -Lsg. (durch  $\text{HCl}$  wieder gefällt), sowie in Pyridin unter B. eines Pyridiniumsalzes. In h. Lsgg. tritt bald Zers. ein. In verd. Laugen,



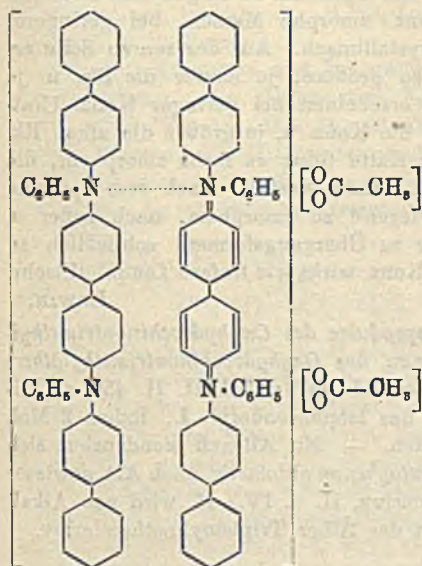
$\text{NH}_3$ , Soda, Bicarbonat, Acetat ll. mit gelber Farbe.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lsg. gelb, Färbung mit alkoh.  $\text{FeCl}_3$  rotbraun. Wird von Br in W. zers., in Chlf. nicht angegriffen. Zweibas. gegen Phenolphthalein.  $\text{NH}_4$ -Salz, Stäbchen aus h. konz.  $\text{NH}_3$ . Di-K-Salz,  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{K}_2$ , mit K-Acetat in sd. verd. A., orangefelbe Blätter. Di-Ag-Salz,  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_6\text{Ag}_2$ , dunkelbraun. — Die Lsg. der Säure in 20%ig.  $\text{NaOH}$  wird nach kurzem Erhitzen (unter N) dunkelblau u. gibt mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ein violettschwarzes, nicht krystallisierbares Prod., Zers. bei 100°, ll. außer in Chlf. u.  $\text{CS}_2$  mit roter bis violettroter Farbe. Da die unten beschriebene Methyläthercarbonsäure diese Rk. nicht zeigt, wird das Prod. als *Benzochromanonchinoncarbonsäure* (III.) aufgefaßt. Die blaue alkal. Lsg. wird durch Luftoxydation orangefarben, vielleicht unter B. der entsprechenden Chromonverb. Mit w. alkal. Hydrosulfit wird die blaue Lsg. fuchsinrot. — *Methylester*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_6$  (vgl. II.). Aus dem Di-Ag-Salz mit k.  $\text{CH}_3\text{J}$  (12 Stdn.). Grünlichgelbe Nadeln aus Eg., F. 158°, ll. in Chlf., Eg., Essigester, swl. in  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CS}_2$ , unl. in PAe. Gibt mit 10%ig.  $\text{NaOH}$  ein orangefelbes Salz, während Soda u. Acetat nur langsam angreifen. Erfährt durch h.  $\text{NaOH}$  dieselbe Umwandlung wie II. Färbung mit alkoh.  $\text{FeCl}_3$  rotbraun. Nimmt in Chlf. 1 Mol. Br auf, jedoch unter Abgabe von  $\text{HBr}$  u. B. eines wahrscheinlich in der  $\alpha$ -Stellung bromierten Esters. Wird von k. konz.  $\text{NH}_3$  — zum Unterschied von II. — schnell in ein blauschwarzes, meist unl. Prod. umgewandelt; Vf. nehmen an, daß sich nach intermediärer Addition von  $\text{NH}_3$  ein *Benzdihydro- $\gamma$ -oxychinolinchinoncarbonsäureester* (IV.) gebildet hat. — *Methyläthercarbonsäure*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_6$  (vgl. II.). Aus II. mit  $\text{CH}_3\text{OH}$  u.  $\text{HCl}$ -Gas. (Auffallenderweise wird das Carboxyl hierbei nicht verestert, vielmehr wird obiger Methylester bei gleicher Behandlung zur Methyläthercarbonsäure umgeestert; vielleicht wird die Seitenkette in die  $\gamma$ -Oxylactonform umgelagert.) Das Rohprod. bildet scheinbar kolloidale Lsgg. Die aus Essigester langsam ausgeschiedenen Krystalle sind meist wl., ll. in sd. Eg., aus dem sie umkrystallisiert werden. F. 165°. Gibt mit Na-Acetat ein orangefelbes Na-Salz. Wird von h.  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NH}_3$ , Br in Chlf. nicht verändert. Färbung mit alkoh.  $\text{FeCl}_3$  hellbraun. — *Methylalkoholat des Dimethylätheresters*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_6$ ,  $\text{CH}_4\text{O}$  (vgl. II.). Aus dem Di-Ag-Salz mit viel sd.  $\text{CH}_3\text{J}$  (5 Stdn.), mehrstd. Kochen des Verdampfungsrückstandes mit  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Reinigung aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CS}_2$  + PAe., 5-mal aus  $\text{CS}_2$ . Hellgelbe Nadeln, F. 130–131° (Zers.), in Soda u. Acetat unl. Der  $\text{CH}_3\text{OH}$  dürfte an ein CO halbacetalartig gebunden sein. —  $\beta$ -[1,2,4-Trioxo-3-naphthoyl]-acrylsäure,  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_6$ . Aus dem Di-K-Salz mit 10%ig.  $\text{NaOH}$  u. Na-Hydrosulfit (Zimmertemp., N-Atm.). Die fuchsinrote Lsg. wird nach Ansäuern mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ausgeäthert. Gelbe Nadeln aus Eg., F. 208°, meist wl. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 2548–55. 1923. Dresden.) LI.

Jean Piccard und Edgard Oppenheim, *Die Reduktion des Chrysin*. Durch Red. mit  $\text{Mg}$  + Eg. entsteht aus *Chrysin* eine rote Verb. vielleicht Xanthylol,

$C_{15}H_{13}O_4$ , oder  $C_{15}H_{14}O_4$ , deren Konst. noch nicht sicher feststeht; l. in Eg., A., Aceton, Ä., unl. in Bzl., l. in konz.  $H_2SO_4$  mit gelber Farbe, ebenso in wss. Alkali u.  $Na_2CO_3$ ; F. ca. 210—216°, alkoh.-alkal.  $KMnO_4$ -Lsg. wird nur langsam entfärbt. (Helv. chim. Acta 6. 1009—11. 1923. Lausanne, Univ.) HABERLAND.

Jean Plocard und Fernand de Montmollin, *Absorptionsfarben zweiter Ordnung*. Unter Absorptionsfarben zweiter Ordnung versteht Vf. das durch Molekülvergrößerung hervorgerufene Wiederauftreten einer Farbe eines Farbstoffs, dessen einfachere vorhergehende Glieder alle Farben des Spektrums bereits gezeigt haben.

Die Absorptionsfarben erster Ordnung zeigen einzelne oder Gruppen von Banden durch das ganze Spektrum je nach der Größe des Moleküls; rückt das Band nach Rot vor, so tritt immer noch ein zweites in Violett auf, u. es resultiert ein grüner Farbstoff; das Spektrum des nächsten Farbstoffs wird ein Band in Violett haben, während das andere Band im Ultrarot verschwunden ist, der Farbstoff ist dann Gelb zweiter Ordnung. Die so entstandenen Farbstoffe unterliegen bezüglich ihres Farbtones denselben Gesetzen wie die einfachen Farbstoffe. Vf. stellten Dibiphenyldiphenylbenzidin dar, das durch Oxydation in essigsaurer Lsg. das Acetat eines Merochinons mit Rot zweiter Ordnung gibt.



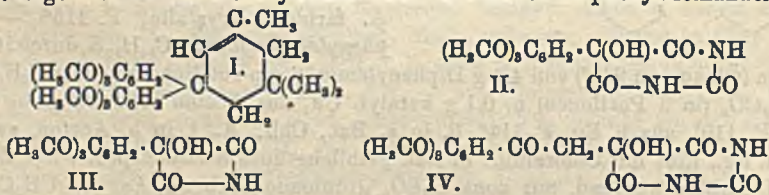
Erhitzen (Ölbad von 230°) von 4,3 g Diphenylamin, 6 g p-Joddiphenyl, 20 g  $C_6H_5NO_2$ , 18 g  $K_2CO_3$  (in 3 Portionen) u. 0,1 g katalyt. Cu, aus Aceton schwach gelbe Krystalle, F. 110°, aus h. Eg. F. 114°, ll. in k. Bzl., Chlf., Ä., l. in h. Aceton, swl. in k. A. u. Eg., gibt mit Chloranilin in Bzl. gelblichgrünes Additionsprod., auf Zusatz von Bzl. farblos werdend, mit konz.  $H_2SO_4$  grünblaue Färbung, Lsg. in  $CH_3COOH$  wird durch Oxydation rot, dann grün. — *Dibiphenyldiphenylbenzidin*,  $C_{48}H_{38}N_2$ , aus vorigem in Eg. durch Oxydation mit  $Na_2Cr_2O_7$ , nach Übergang der Farbe von Rot in Grün wird Zn-Pulver zugegeben, aus Eg. bräunliche Krystalle, F. ca. 135 bis 140°, unl. in A. u. Ä., l. in Eg., ll. in Bzl. u. Chlf. Alle Lsgg. fluorescieren violett, durch Oxydation in Eg. entsteht zuerst ein merochinoides rotes, dann ein holochinoides grünes Prod. Das Benzidin kann auch dargestellt werden aus Diphenylbenzidin + Joddiphenyl. — *Pikrat des meri-Dibiphenyldiphenyldiphenochinon-dimmoniums* aus dem Benzidin in Eg. +  $Na_2Cr_2O_7$ , rot, l. in  $CH_3COOH$  mit roter Farbe. (Helv. chim. Acta 6. 1011—19. 1923. Lausanne, Univ.) HABERLAND.

B. Kohler und R. Krüger, *Gesetzmäßigkeiten des Ausfalls in übersättigten „Harnsäurelösungen“*. (Vgl. KOHLER, Ztschr. f. klin. Med. 87. 7.) Vf. konnten eine von Zeit, Temp., Acidität u.  $Na^+$ -Konz. abhängige Zone nachweisen, innerhalb welcher Harnsäure in übersätt. Lsg. gehalten wird. Das Übersättigungsgebiet zeigt ein Aciditätsoptimum, das nach der alkal. u. nach der sauren Seite schnell abnimmt. Die optimalen Aciditäten liegen nahe dem Neutralpunkt, erreichen aber nicht die Acidität von  $pH = 6$ . Die optimale Acidität ist je nach dem  $Na^+$ -Gehalt verschieden; höherer  $Na^+$ -Gehalt verschiebt das Optimum nach sauer. Die optimale

Acidität ist unabhängig von der Zeit. Bei gleicher  $[H^+]$  bestimmt der Na-Gehalt auch die Höhe der Übersättigungsgrenzwerte, im gleichen Sinne wie er die Löslichkeitswerte des Urats beeinflusst. Durch Vermehrung des Na-Gehalts wird die Übersättigungszone erheblich auf der alkal., fast gar nicht auf der sauren Seite eingeschränkt. Mit fortschreitender Zeit wird das Übersättigungsgebiet besonders nach der oberen Grenze eingeschränkt. Nach 8—14 Tagen wird die Kurve konstant. Bei höherer Temp. wird das Übersättigungsgebiet erweitert, besonders nach oben, wenig bei den endgültigen Kurven, erheblich bei früheren. Höhere Temp. verschieben die Optima nach sauer. Nach dem Optimum zu zeigen sich noch im mittleren Aciditätsbereich mit steigender Konz. amorphe Massen, bei geringerer Konz. Übergangsformen von amorph zu krystallinisch. Auf der sauren Seite erscheinen Harnsäurekrystalle, u. zwar um so größere, je saurer die Rk. u. je geringer die Konz. ist. Auf der alkal. Seite erscheinen bei geringer Konz. Uratnadeln, u. zwar um so größere, je geringer die Konz. u. je größer die alkal. Rk. ist. Die Beschleunigung des Ausfalls in der Kälte führt zu mehr amorphem, die Verzögerung in der Wärme mehr zu krystallinischem Ausfall. Nach dem Optimum zu u. bei höherer Konz. kommt es also vorwiegend zu amorphem, nach sauer u. alkal., sowie bei Abnahme der Konz. mehr zu Übergangsformen, schließlich zu rein krystallinischem Sediment. Größere Na-Konz. wirkt wie tiefere Temp. (Ztschr. f. klin. Med. 97. 381—93. 1923. Berlin.)

LEWIN.

Tibor Széki, *Über einige Kondensationsprodukte des Oxyhydrochinontrimethyläthers*. Im Gegensatz zu den Kondensationen des Oxyhydrochinontrimethyläthers mit aromat. Aldehyden (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1476; C. 1911. II. 456) zu Triphenylmethanderiv. bildet sich mit Aceton das Isophoronderiv. I., indem 2 Mol. des Äthers mit 3 Mol. Aceton zusammentreten. — Mit Alloxan kondensiert sich der Äther, sowie auch das 2,4,5-Trimethoxyacetophenon aldolartig nach Art gewisser Ketone (KÜHLING) unter B. der Dialursäurederiv. II. u. IV. II. wird von Alkali zu III. abgebaut. — Mit Benzhydrylen bildet der Äther Triphenylmethanderiv.



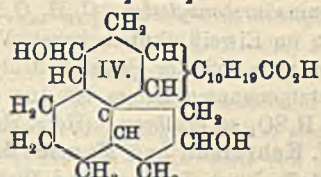
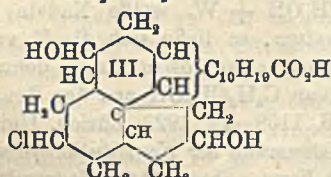
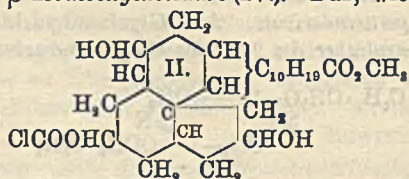
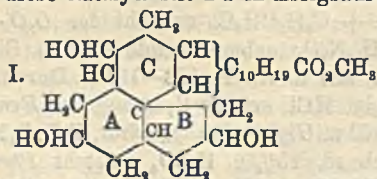
Versuche. 2,4,5,2',4',5'-Hexamethoxydiphenylisophoron,  $\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{O}_6$  (I.). Zur Lag. von Oxyhydrochinontrimethyläther u. Aceton in Eg. wird unter Kühlung konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getropft. Nach einigen Tagen werden die Nebenprodd. mit k. A. entfernt. Nadeln aus Eg. oder A., F. 207°, sl. in Chlf., Bzl., Aceton, ll. in h. Eg., A., wl. in Lg.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lsg. gelb. — Aus der alkoh. Mutterlauge läßt sich Oxyhydrochinontrimethyläthersulfosäure isolieren. Nadeln aus Essigäther, F. 115°. Na-Salz,  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_6\text{SNa}$ . — Bromderiv. von I.,  $\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{O}_6\text{Br}_2$ . Darst. in Eg. Kryställchen aus A., F. 119°, verunreinigt durch etwas Br-Substitutionsprod. — 2,4,5-Trimethoxyphenyldialursäure,  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_8\text{N}_2$  (II.). Durch Sättigen von Oxyhydrochinontrimethyläther u. Alloxan in verd. A. mit HCl-Gas unter Eiskühlung. Nadelchen aus W. oder A., F. 248—249° (Zers.), swl. in k. W., zl. in h. W., A., Eg., wl. in Aceton, A., Bzl., Lg., Chlf. Wird aus alkal. Lsg. unverändert gefällt.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lsg. gelblichbraun. — Acetylverb.,  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_8\text{N}_2$ . Mit Acetanhydrid u. Monohydrat. Gelbliche Kryställchen aus Nitrobenzol, Zers. von 270—292°, swl. — 2,4,5-Trimethoxyphenyltartronsäureimid,  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}$  (III.). Aus II. mit sd.  $\frac{1}{5}$ -n. NaOH. Blättchen aus A., F. 220—221°, ll. in sd. W., A., Aceton, Eg., wl. in A., Bzl., Lg.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lsg. erst rötlichviolett, dann tiefgrün. — 2,4,5-Trimethoxyphenacyldialursäure,  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_8\text{N}_2$ ,



im N-Phenylkern sitzt. Bei ihnen ist die Farbvertiefung auf ein Minimum beschränkt. Die beiden bisher bekannten Derivv. ( $\text{NH}_2$  in m- oder p-Stellung zum Azonium-N) bilden braune wl. Monosalze (Perchlorate), krystallin. hellgelbe Dipchlorate u. violette Triperchlorate. Alle drei Salze sind orthochinoid. Die letzteren unterscheiden sich vom violetten Disalz des Phenylbenzophenazoniums durch kleine Absorptionsbande im Orange oder Rot. (Helv. chim. Acta 6. 982—94. 1923. Lausanne, Univ.)

HABERLAND.

José Pascual Vila, *Gewinnung einer Isodesoxycholsäure. Cholsäuremethylester* (I.) gab in äth. Lsg. in einem Strom von  $\text{COCl}_2$  einen Chlorkohlensäureester (II.), der beim Schmelzen neben etwas  $\text{HCl}$  die berechnete Menge  $\text{CO}_2$  verliert u. sich dann zur *Chlordioxycholsäure* (III.) verseifen läßt. Diese liefert bei längerem Kochen mit Na-Amylat eine ungesätt. Säure, isomer den beiden von BOEDECKER u. VOLK (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2489; C. 1922. I. 46), in zwei Modifikationen, von denen diejenige von niedrigerem F. leicht in die andere übergeht, erhältlich, u. diese katalyt. mit Pd in Essigsäure die  $\beta$ -*Isodesoxycholsäure* (IV.). Daß, wie zu



erwarten war, das OH im Ring A (I.) den Angriffspunkt des  $\text{COCl}_2$  bildet, wird dadurch bewiesen, daß Oxydation mit Chromsäure zu einer bereits bekannten *Dehydroisodesoxycholsäure*,  $\text{C}_{24}\text{H}_{45}(\text{CO})_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , F. 171—172°, führt (Äthylester, F. 149 bis 151°), deren CO-Gruppen sich nach BORSCHKE (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1920. 188; C. 1921. III. 174) in den Ringen B u. C befinden. — *Chlorkohlensäureester des Cholsäuremethylesters*,  $\text{C}_{26}\text{H}_{41}\text{O}_5\text{Cl}$  (II.), aus Ä. krystallisiert, F. 140—141° (Zers.). — *Chlordioxycholsäure*,  $\text{C}_{24}\text{H}_{39}\text{O}_4\text{Cl}$  (III.), F. 196—197°, gibt Liebermannsche Rk. — *Dioxycholsäure*,  $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_4$ ; a) aus Lsg. in Essigester zuerst als gelatinöse M. ausgeschieden, strahlenförmige Nadeln (aus  $\text{CH}_4\text{O}$ ), F. 181°, geht bei Stehen im Exsiccator neben b leicht darin über; b) Prismen oder Nadeln (aus A.), F. 216—217°. Beide Formen geben Liebermannsche Rk. in gleicher Art. —  $\beta$ -*Isodesoxycholsäure*,  $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{O}_4$  (IV.), Nadeln (aus A.), F. 226—227°. (Anales soc. espanola Fis. Quim. 21. 390—96. 1923. Freiburg [Baden], Univ.)

SPIEGEL

José Pascual Vila, *Einige Derivate der Desoxycholsäure*. Auf gleichem Wege, wie von Cholsäure zu  $\beta$ -Isodesoxycholsäure (vgl. vorst. Ref.), sollte man von Desoxycholsäure,  $\text{C}_{23}\text{H}_{37}(\text{OH})_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , zu einer Säure der Lithocholsäurereihe,  $\text{C}_{23}\text{H}_{38}(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , gelangen. Der bisher nicht beschriebene Desoxycholsäuremethylester gibt mit  $\text{COCl}_2$  einen Ester der Chlorkohlensäure, der bei Erhitzen  $\text{CO}_2$  u. ein wenig  $\text{HCl}$  verliert; aus der geschmolzenen M. läßt sich leicht ein *Chloroxycholsäureester*,  $\text{C}_{23}\text{H}_{37}(\text{OH})(\text{Cl}) \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3$ , isolieren. Aber die verschiedenen Verss. direkter oder indirekter Red. dieser Verb. führten nicht zum Ziele. Weder nach katalyt. Red. nach ROSENMOND noch nach Behandlung mit Na in sd. Amylalkohol konnten krystallin. Prodd. erhalten werden. Mit Na-Amylat wurde lediglich Verseifung erzielt, u. auch Umsetzung mit KJ in Acetonlsg. u. folgende Behandlung mit Zn

u. Essigsäure lieferte kein halogenfreies Prod., sondern halogenhaltige Krystalle (aus  $\text{CH}_4\text{O}$ ), F. 100—110°, im Vakuum bei 280—286° destillierbar.

*Methylester der Desoxycholsäure*,  $\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{O}_4$ , Nadeln (aus  $\text{CH}_4\text{O}$ ), F. 75—78°. — *Chlorkohlensäureester des vorigen*,  $\text{C}_{26}\text{H}_{41}\text{O}_5\text{Cl}$ , F. 138—139°. — *Methylester der Chloroxycholsäure*,  $\text{C}_{26}\text{H}_{41}\text{O}_5\text{Cl}$ , Nadeln (aus  $\text{CH}_4\text{O}$ ), Erweichen 119°, F. 121—122°. (Anales soc. espanola Fis. Quim. 21. 397—400. 1923. Freiburg [Baden], Univ.) SP.

**John Knaggs, Alexander Bernard Manning und Samuel Barnett Schryver**, *Untersuchungen über Gelatine*. II. Teil. *Untersuchungen über die Methoden zur Gelatinereinigung*. (I. vgl. MANNING u. SCHRYVER, Biochemical Journ. 15. 523; C. 1921. III. 1288.) Wirklich reine Gelatinegallerte müßte mit einer sie umgebenden wss. Fl. in bezug auf den N-Gehalt in einem bestimmten, der Löslichkeit der festen Gelatine in W. entsprechenden Gleichgewicht stehen, u. seine Erreichung könnte als Kriterium der Reinheit angesehen werden. Gewöhnliche Gelatine sendet jedoch selbst nach monatelangem Kontakt mit W. in dieses N-haltige Prodd. hinaus, ohne daß ein Gleichgewicht erreicht wird. Es zeigt sich besonders an mehrere Stdn. lang gekochter, nicht mehr gelatinierender Gelatine, daß diese Stoffe durch Pergamentmembranen zum Teil nur sehr langsam diffundieren. Es wird daraus auf die Unmöglichkeit geschlossen, die Gelatine durch bloßes Waschen oder Dialyse von den sie verunreinigenden N-haltigen Substanzen zu befreien. Vf. stellen eine besonders *reine Gelatine* her, indem sie zunächst nach LOEB durch Waschen mit Säure u. darauf folgend mit W. den Elektrolytgehalt auf 0,4—0,1% herabbringen u. dann, da die Waschmethode am Schluß nur sehr langsam arbeitet, mit Elektrolyse ihn bis unter 0,02% senken. Sie verwenden zu diesem Zwecke eine Glasflasche mit abgesprengtem Boden von ca. 5 cm Durchmesser, in deren unterem Teil eine 10—20%ig. Gelatinegallerte erstarren gelassen wird, die einerseits mit W. überschichtet u. andererseits unten in W. getaucht, ohne Anwendung einer Membran direkt dem elektr. Strom ausgesetzt wird. Die so gereinigte Gelatine gibt bei 40° in einer Konz. von ca. 1,6% klare Lsgg., die beim Abkühlen weiß u. undurchsichtig werden u. bei 12 bis 24-std. Stehen einen dicken abzentrifugierbaren oder filtrierbaren Gelatinend. geben. 3- u. höher %ig. Lsgg. geben feste Gallerten. Die 3%ig. sind weiß u. undurchsichtig, mit steigender Konz. vermindert sich die Trübung u. ist oberhalb 10% ganz verschwunden. Die Fähigkeit dieser reinen Gelatine, beim Abkühlen unl. auszufallen, wird zu einer weiteren Reinigung nach Art des „Umkrystallisierens“ verwendet. Nach wiederholtem Lösen u. Ausfällen der Gelatine enthält die Mutterlauge bei 14—16° konstanten N-Gehalt von 10 mg pro 100 ccm, d. i. ca. 0,056% Gelatine. Es liegt also hier das Gleichgewicht reiner, fester Gelatine mit ihrer gesätt. wss. Lsg. vor. (Biochemical Journ. 17. 473—87. 1923. Imp. Coll. of Sc. and Industr. Res.)

GERNGROSS.

## E. Biochemie.

**H. J. Hamburger**, *Die Zwaardemakersche biologische Radioaktivität*. Die Ggw. eines radioakt. Elements (z. B. K) in Durchströmungsfl. bei Tiervers. erscheint überflüssig, wie aus eigenen Verss. des Vfs. hervorgeht (vgl. auch ZONDEK, Biochem. Ztschr. 121. 76; C. 1921. III. 1210). (Biochem. Ztschr. 139. 509—15. 1923. Groningen, Univ.)

WOLFF.

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

**H. Colin und H. Belval**, *Die Lävulosane in den Cerealien*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 343; C. 1923. III. 973.) Am reichsten an Lävulosan ist das Roggenkorn, das kurz nach seiner B. bis zu 40% der Trockensubstanz an linksdrehenden Stoffen enthält, kleine Mengen auch noch nach der Reife. Im Weizen ist bei gleicher Verteilung der Lävulosangehalt etwas geringer, dabei sehr

gleichmäßig in den verschiedenen Arten. Dasselbe läßt sich von *Gerste* sagen. *Hafer* enthält etwas Lävulose in den grünen Halmen u. in den Samen während ihrer B., es verschwindet daraus aber vollständig in der Reife. *Mais* u. *Buchweizen* sind davon frei, in den Samen des letzteren sind l. Kohlenhydrate, Saccharose u. reduzierende Zucker, im Verhältnis zur Stärke schwächer vertreten als in allen anderen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 973—75. 1923.) SPIEGEL.

M. Eisler und L. Portheim, *Über Fällungsreaktionen in Chlorophyll- und anderen Farbstofflösungen*. Werden mit 98%ig. A. hergestellte Extrakte aus grünen Blättern in gewissen Mengenverhältnissen mit wss. Auszügen aus Blütenblättern derselben oder einer verschiedenen Pflanzenart zusammengebracht, so entsteht zunächst eine Trübung, später eine flockige Fällung. In gleicher Weise wirkt Zusatz von wss. Extrakten aus Kotyledonen u. Wurzeln sowie von tier. Eiweiß (Pferdeserum). Dest. W. erzeugt unter den gegebenen Versuchsbedingungen in den alkoh. Lsgg. schwächere Trübung u. erst nach längerer Zeit geringe Flockenbildung. Die Eiweißkoagulation in den wss. Auszügen durch A. tritt ebenfalls erst zu einer Zeit ein, zu der die beschriebene Rk. bereits abgelaufen ist. Native Eiweißsubstanzen wirken viel stärker als Eiweißabbauprodukt., einfachere Polypeptide (Glycytryptophan) gar nicht. Die Rk. läßt sich nicht nur mit Robchlorophyll, sondern auch mit dessen Komponenten erzielen. Sie dürfte allen Pflanzenchlorophyllen zukommen u. unabhängig sein von ihrer Assimilationstätigkeit. Eine Fällungark. mit Eiweiß geben auch alkoh. Lsgg. von *Anthocyan*, nicht aber die von Pigmenten des *Bacillus prodigiosus* u. *B. violaceus*. — Alkoh. *Hämatoporphyrin*lsgg. werden durch W. gefällt; dieser Prozeß wird durch Eiweiß gehemmt. — Vf. führen die obige Rk. auf die B. einer Adsorptionsverb. zwischen Farbstoff u. Eiweiß zurück. Enthält sie relativ viel Eiweiß, so ist sie in W. l., ist sie eiweißarm, so ist sie teilweise in A. l. Zusatz von W. zu einer alkoh. Chlorophyllsg. hat eine gelbliche Verfärbung zur Folge, die mit 50%ig. A. hergestellten Auszüge sind gelb. Die gelben Pigmente sind also in verd. A. leichter l. als die grünen. — Mittels dieser Fällungark. lassen sich noch Eiweißmengen von 0,001 mg nachweisen. Der aus Chlorophyll u. Eiweißlsgg. erhaltene Nd. enthält sowohl die grüne als auch die gelbe Komponente des Farbstoffs. Die spektroskop. Unters. der wss. Eiweißchlorophyllsgg. ergab den charakterist. Absorptionsstreifen zwischen 640—700  $\mu\mu$ , während die anderen Bänder entweder gar nicht oder nur angedeutet sichtbar sind. Die wss. Eiweißchlorophyllsgg. (aus *Phaseolus vulgaris* oder *Sinapis arvensis*) erscheinen gleich den lebenden Blättern im durchfallenden Licht gelblichgrün, im auffallenden rein grün. Läßt man durch diese beiden Versuchsobjekte einen starken Lichtstrahl hindurchgehen, so ist keine Fluoreszenz zu beobachten; sie tritt aber deutlich in Erscheinung, wenn man sie vor eine Reichertsche Fluoreszenzvorr. bringt. — Rote Blutkörperchen von Kaninchen werden durch wss. Eiweißchlorophyllsgg. u. wss. Blätterauszüge im Licht gel., im Dunkeln nicht. — Die durch Eiweiß in alkoh. Blattextrakten erzeugten Ndd. u. deren wss. Lsgg. haben also gewisse Eigenschaften mit dem Chlorophyll im lebenden Blatte gemeinsam. (Biochem. Ztschr. 130. 497—532. 1922. Wien.) OHLE.

J. Hagihara, *Über Bakterienkatalase*. IV. (III. vgl. JACOBY, Biochem. Ztschr. 95. 124; C. 1919. III. 437.) Wie mikrochem. Unters. ergaben, erhält man auf dem von JACOBY eingeschlagenen Wege recht reine u. wirksame Katalasepräparate. (Biochem. Ztschr. 140. 171—74. 1923. Berlin, Krankenh. Moabit.) WOLFF.

Hans Vogl, *Beiträge zur vergleichenden Pflanzenchemie*. V. *Über Alchemilla alpina* L. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien 132. Abt. IIb, 19—28. 1923. — C. 1923. III. 679.) BEHRLE.

Binem Aszkenazy, *Beiträge zur vergleichenden Pflanzenchemie*. VI. *Über die Früchte von Gleditschia Ariacanthos* L. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien 132. Abt. IIb, 1—8. 1923. — C. 1923. III. 679.) BEHRLE.



Lucie Bard und Julius Zellner, *Zur Chemie der höheren Pilze*. XVII. Mitteilung. *Über Amanita muscaria L., Inoloma alboviolaceum Pers., Boletus Satanas Lens. und Hydnum versipelle*. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien 132. Abt. IIb. 9—17. 1923. — C. 1923. III. 680.) BEHRLE.

### E<sub>2</sub> Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

Max Rubner, *Die Beziehung des Kolloidzustandes der Gewebe für den Ablauf des Wachstums*. Während des Wachstums nimmt der Wassergehalt des Organismus allmählich ab. Vom Energieaushalt ist der Quellungsgrad der Gewebe unabhängig, das Wachstum scheint aber doch am intensivsten zu sein, wenn das Protoplasma höhere Quellungsgrade zeigt. Experimentell konnte Vf. dies einstellen nur an Bierhefe beweisen, u. zwar fand sich, daß die Veränderung im Wassergehalt der Hefezelle durch Zusatz von NaCl bis zu 4% das Wachstum der Hefe herabsetzte. (Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss. Berlin 24. 253—59. 1923.) LE.

L. Kollisko, *Physiologischer und physikalischer Nachweis der Wirksamkeit kleinster Entitäten*. (Vgl. KRAWKOW, Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 34. 279; C. 1923. III. 697.) Das Wachstum von Weizenkörnern wird durch niedere Stufen der Potenzierung gefördert, bei fortgesetzter Steigerung der Potenzierung allmählich gehemmt. Nach diesem Minimum kann bei noch weiterer Steigerung der Potenzierung das Wachstum bis zu einem Maximum ansteigen, wie Messung u. Wägung der Pflanzen ergab. Bei einem Cu-Doppelsalz, dessen Zus. nicht genau angegeben wird ( $CuSO_4, NH_4NO_3$ ; 14% Cu), lag das Minimum des Pflanzenwachstums bei der 15. Potenz, bei  $FeSO_4$  bei der 16. Potenz, bei  $Sb_2O_3$  zwischen der 19. u. 21. Potenz. Die Maxima lagen zwischen der 25. u. 29. Potenz. Der physikal. Nachweis bezieht sich auf die Anwendung der Capillaranalyse. Nach Vf. wirken „Entitäten“ noch bis zur 30. Dezimalpotenz. („Der kommende Tag“, Mitt. Heft 3. 1923. Stuttgart. Sep.) WOLFF.

T. Thunberg, *Über einen neuen Weg von der Kohlensäure zum Formaldehyd. Ein Beitrag zur Theorie der Kohlensäureassimilation*. (Ztschr. f. physik. Ch. 106. 305—12. 1923. — C. 1923. III. 901.) ULMANN.

Fritz Weigert, *Photochemische Bemerkungen zur Thunbergschen Theorie der Assimilation der Kohlensäure*. Vf. diskutiert die Theorie von THUNBERG (vgl. vorst. Ref.) u. weist auf die wichtige Rolle des Chlorophylls bei der Erklärung des photochem. Mechanismus der  $CO_2$ -Assimilation hin, es wirkt als „optischer Sensibilator“. Weiter versucht Vf. die Thunbergsche Vorstellung elektron. zu deuten, wobei angenommen wird, daß als primärer Vorgang ein Elektron aus dem Chlorophyllmol. abgespalten u. von einem  $H_2O$ -Mol. aufgenommen wird. Dieses negative  $H_2O$ -Ion zerfällt dann in  $H + OH^-$ , letzteres Ion gibt seinerseits sein Elektron wieder an das positive Chlorophyllion ab. Noch einen spezielleren Deutungsversuch diskutiert Vf., bei welchem Rk.-Mechanismus 2 Energiequanten ausreichen würden, um 1 Mol.  $CO_2$  zu Formaldehyd zu reduzieren. Unter letzterer Annahme ergibt sich bei der Assimilation, wo die Absorption u. die Aufnahme der Energiequanten in einem langwelligen Spektralgebiet stattfindet, der seltene Fall, daß der Energiegehalt der beiden Quanten nicht ausreicht, um den Bedarf des chem. Gesamtvorganges an Energie zu decken. Der fehlende Betrag muß daher aus dem Wärmeinhalt des Systems entnommen werden; es findet also Abkühlung statt, wodurch automat. der weitere Verlauf des photochem. Vorganges gebremst wird. Es resultiert hierbei eine Verarmung an Energie; die Nachlieferung derselben findet bei höherer Temp. schneller statt als bei tiefer, wodurch der anormal hohe Temp.-Koeffizient seine Deutung findet. — Je geringer die Lichtintensität ist, um so mehr reguliert die Anzahl der pro Zeiteinheit stattfindenden Elementarprozesse, also der langsamste

Vorgang des Systems von Folgerkk., den Gesamtprozeß. (Ztschr. f. physik. Ch. 106. 313—23. 1923.)  
ULMANN.

René van Saceghem, *Kulturmedium mit Gummi arabicum*. In dem Nährboden von COSTA u. BOYER (C. r. soc. de biologie 87. 856; C. 1923. I. 971) läßt sich das Traganthgummi durch Gummi arabicum ersetzen. Der Nährboden ist dann für alle auf gewöhnlichem Agar wachsenden Bakterien geeignet, ermöglicht aber üppigeres Wachstum, was Vf. der größeren Feuchtigkeit u. Zähigkeit durch den Gummizusatz zuschreibt. (C. r. soc. de biologie 89. 968. 1923. Ruanda Urundi, Lab. vétérin.)  
SPIEGEL.

F. d'Herelle, *Über die Natur des Bakteriophagen*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 89. 231; C. 1923. III. 1033.) Die Folgerungen gegen die Auffassung des Bakteriophagen als Lebewesen, die DA COSTA CRUZ (Brazil medico 2. 202, vgl. auch S. 209) aus seinen Verss. über Einfluß von Elektrolyten zieht, sind nicht als berechtigt anzuerkennen. Überdies fand Vf. einen von ihm untersuchten Bakteriophagen gegen Flexnerbacillen auch in 1%ig. Lsg. von Wittechem Pepton in dest. W. wirksam. (C. r. soc. de biologie 89. 914—16. 1923. Leyden, Univ.)  
SPIEGEL.

J. Bordet, *Die Theorien der übertragbaren Mikrobenlyse*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 88. 1211; C. 1923. III. 866.) Die Beobachtungen von DA COSTA CRUZ S. 209 bestätigen nur ältere u. sprechen nicht gegen die Theorie des Vfs. (C. r. soc. de biologie 89. 963—64. 1923. Brüssel, Inst. Pasteur.)  
SPIEGEL.

C. E. Plooy, *Auslösende Wirkung des Pankreatins bei der übertragbaren bakteriellen Autolyse*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 86. 1106; C. 1922. III. 440.) Das Pankreatin u. auch andere Substanzen lösen den Prozeß der Bakteriophagie aus; diese Wrkg. ist aber von der eigentlichen lyt. wohl zu unterscheiden. Bleibt das Pankreatin bei den Passagen gegenwärtig, so zerstört es am Schlusse das lyt. Prinzip; wird das Pankreatin aber z. B. durch Berkefeldfilter u. Passagen entfernt, nachdem es seine Wrkg. im Anfang ausgeübt hat, so bleibt die Kraft des lyt. Prinzips erhalten. (C. r. soc. de biologie 89. 753—54. 1923. Buenos Aires.)  
WF.

Hans v. Euler und Signe Karlsson, *Zur Kenntnis der Gärungsbeschleunigungen*. Vf. studieren die *Brenztraubensäuregärung* mit ausgewaschener Hefe in ihrer Abhängigkeit von der  $[H^+]$ . Das Maximum der in 30 Min. entwickelten  $CO_2$ -Menge liegt zwischen  $pH$  4,5 u. 5,5. Zusatz von Co-Enzym beeinflusst die Brenztraubensäurespaltung durch ausgewaschene Hefe nicht. Die *B-Vitamine* sind ohne Einfluß auf die *Glucosegärung* mit ausgewaschener Hefe, in Ggw. von Co-Enzym bewirken sie dagegen zum Teil eine sehr starke Gärungsbeschleunigung. (Biochem. Ztschr. 130. 550—55. 1922. Stockholm, Univ.)  
OHLE.

Wl. Butkewitsch, *Über die „Citronensäuregärung“*. (Vgl. Biochem. Ztschr. 136. 224; C. 1923. III. 789.) In den Kulturen von *Aspergillus niger* u. *Citromyces glaber* auf Chinasäure bildet sich keine Citronensäure. Enthalten die Kulturen säurebindende Basen, so häuft sich nur *Oxalsäure* an. Es scheint sich also bei der B. der Citronensäure in den Pilzkulturen auf Zucker nicht um den Abbau der Plasmasubstanzen zu handeln, die sich auf Kosten des Zuckers regenerieren, sondern um die Umwandlung des Zuckers selbst. Das beste Ausgangsmaterial für die B. von Citronensäure auf diesem Wege bilden die *Hexosen*. Auf *Glycerin* ist diese B. schwächer, noch schwächer auf *Arabinose* u. noch geringer auf *Mannit*; sie erfolgt nicht auf *Glucon-* u. *Zuckersäure*, die also keine Intermediärstufen bei der Citronensäuregärung bilden können. Es scheint kein genet. Zusammenhang mit der alkoh. Gärung u. den zu dieser gehörigen Prodd. zu bestehen. Die *Acetaldehydhypothese* scheint hier nicht zu gelten, da die Ausbente an Citronensäure auf Zucker viel höhere Werte erreichen kann, als nach der dieser Hypothese entsprechenden Gleichung zu erwarten ist. Die Umwandlung der Hexosen in Citronensäure geht wahrscheinlich intermediär über eine der *Parasaccharinsäure*

nahestehende, in den Kulturen sich recht beträchtlich anhäufende Säure. Die Citronensäuregärung dürfte von der Spaltung des Hexosemol. unter B. von 4- u. 2- oder 5- u. 1-giedrigen Radikalen, sowie deren entsprechender Kondensation zum Skelett der Citronensäure begleitet sein. (Biochem. Ztschr. 142. 195—211. 1923. Moskau, Landwirtschaftl. Akad., Petrowsko-Rasumowsko.) WOLFF.

Hans Pringsheim und Karl Schmalz, *Über den Grenzabbau der Stärke und ein Komplement der Amylasen*. 2. Mitteilung. (1. Mitt. vgl. PRINGSHEIM u. FUCHS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1762; C. 1923. III. 1578.) Die Spaltung der Stärke über den „Grenzabbau“ bei etwa 70—78% hinaus ist, wenn auch nicht ohne merkliche Hemmung, so doch eine regelmäßige Erscheinung, die nicht nur bei der Malz-, sondern auch bei Speichel- u. Pankreasamylase unter einer Kombination günstiger Umstände ohne Zusatz eines Komplementes zu einer quantitativen B. von Maltose führen kann. Die Stärkespaltung verläuft jenseits des Grenzwertes mit stark verminderter Geschwindigkeit, bedingt durch die Menge des angewandten Ferments, durch dessen Alter u. die Temp. der Rk. — Die Wrkg. des in der Hefe enthaltenen Komplements ist auf den jenseits des Grenzabbaus liegenden Teil der Stärkeverzuckerung beschränkt. Diese Beschränkung unterscheidet dieses Ferment von anderen Aktivatoren, z. B.  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  oder gewissen Aminosäuren. Noch ausgesprochener als bei der Malzamylase ist der Einfluß des Komplements auf die Speichel- u. besonders die Pankreasamylase. — Vff. konnten Stärkehydrolysate, die nach der Titration eine 96% ig. Maltosebildung anzeigten, direkt zur Krystallisation bringen. (Biochem. Ztschr. 142. 108—16. 1923. Berlin, Univ.) WOLFF.

E<sub>3</sub> Tierchemie.

Georg Rosenfeld, *Kalk- und Kohlengehalt der Lungen bei Tuberkulose*. Der Kalkgehalt ist um 25,7% niedriger als bei n. Lungen, der Kohlengehalt (Best. in kolloidaler Lsg. kolorimetr.) um 21% niedriger. (Biochem. Ztschr. 142. 239—45. 1923 Breslau.) WOLFF.

Mitsutaro Tsuchihashi, *Über die Reinigung der Fumarase*. (Vgl. BATTELLI u. STERN, C. r. soc. de biologie 84. 305; C. 1921. I. 581.) Reinigung des aus Menschenleber gewonnenen Ferments mit  $\text{CH}_3\text{OH}$  führt zu unbefriedigenden Resultaten, dagegen wird es fast vollständig durch 30—85% ig. Sättigung mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  ausgesalzen. (Biochem. Ztschr. 140. 161—65. 1923. Berlin.) WOLFF.

B. A. Houssay und J. Negrete, *Das Gift von Lachesis ammodytoides*. (Vgl. HOUSSAY, C. r. soc. de biologie 89. 449; C. 1923. III. 1235.) Die mittlere Giftmenge bei dieser argentin. Schlange beträgt 17,9 mg bei jeder Auspressung, 27 mg im Monat, die Höchstmenge beim einzelnen Tier 50 mg auf einmal. Das Gift ist goldgelb; es enthält 34—40% W. Es fällt das Antiserum gegen Lachesis alternatus, fast nicht das gegen Crotalus terrificus. Es wirkt nicht amylolyt., greift keine Neutralfette an, koaguliert Milch, löst Fibrin, macht Casein l., vermindert die Hitzekoagulation von Pferdeserum, macht Gelatine ungelatinierbar; es produziert nur Spuren von Aminosäuren. Alle diese Rkk. verlaufen weniger energisch als bei den früher genannten Schlangen. Die für eine Reihe von Tieren festgestellten tox. Dosen verursachen Anschwellungen, Schmerzen, Hämorrhagien, bisweilen Nekrosen. Bei Injektion in das Pankreas (durch den Kanal) erfolgt Hämorrhag. Pankreasentzündung u. Steatonekrose. Bei intravenöser Injektion am Hunde tritt neben anderen schweren Erscheinungen namentlich die starke Blutkoagulation in den Vordergrund. (C. r. soc. de biologie 89. 751—53. 1923. Buenos Aires.) WOLFF.

W. Stoeltzner, *Aldehydreaktion des Muskelgewebes. Ein Beitrag zur chemischen Topographie der Gewebe*. Die Rk. mit fuchsinschwefliger Säure war bei der quer-gestreiften Muskulatur eines frisch geschlachteten Kaninchens wie der Leiche eines atroph. Säuglings positiv, auch an der Herzmuskulatur. Der die Rk. gebende Stoff

ist in den Muskelfasern diffus verteilt. (Biochem. Ztschr. 142. 380. 1923. Halle a. S., Univ.)

WOLFF.

E<sub>4</sub> Tierphysiologie.

**Torao Koga**, *Zur Frage der Differenzierung tierischer und pflanzlicher Diastasen*. Malzdiastase (Dörr- u. Grünmalz), Pilzdiastase aus *Aspergillus oryzae* u. aus *Amylomyces Delamar* werden durch Serum nicht im Sinne einer stärkeren Aktivierung beeinflusst. Taka- u. Malzdiastase blieben auch durch Extrakte aus Hefe u. Malz unbeeinflusst, während tier. Diastase (Pankreatinextrakt) stets deutlich, wenn auch nicht stark aktiviert wurde. Diastase aus Bakterien (*Bac. coli* u. *pyocyaneus*) zeigte eigentümlicherweise ebenfalls das tier. Verh., nämlich Aktivierung durch Serumzusatz. (Biochem. Ztschr. 142. 159—64. 1923. Berlin, RUDOLF VIRCHOW-Krankenh.)

WOLFF.

**J. Magat**, *Der Einfluß der vegetativen Zentren auf den Diastase- und Katalasegehalt des Blutes*. (Vgl. Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 29. 264; C. 1923. I. 477.) 2 Stdn. nach dem Zuckerstich trat neben starker Hyperglykämie u. Glucosurie eine erhebliche Vermehrung des Diastase- u. Katalasegehaltes im Blute ein. Dagegen hatte die Abtrennung des Striatums eine erhebliche Verminderung dieser beiden Fermente im Blute zur Folge. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 36. 105—8. 1923. Berlin, Charité.)

WOLFF.

**N. Okunew**, *Experimentelle Studien über die Wirkung intravenöser Injektionen von Lipoidsubstanzen auf den Leukocytengehalt des Blutes*. Vf. infizierte Kaninchen intravenös *Lecithin*, *Kephalin*, *Cerebroside*, *Olivenöl*, *Lanolin*, *Myelin* u. die *Lipoidbestandteile der Tuberkelbacillen*, alle in Form von Emulsionen. Nach *Lecithin*, *Kephalin*, *Olivenöl*- u. *Lanolininjektionen* trat stets *Hyperleukocytose* ein, nach den Injektionen von *Lipoidbestandteilen der Tuberkelbacillen* dagegen stets *Leukopenie*. *Myelin* u. *Cerebroside* können *Hyper-* wie *Hypoleukocytose* hervorrufen, anscheinend in Zusammenhang mit der Größe der eingeführten Lipoidmenge. Die Dauer der *Hyperleukocytose* nach den Einspritzungen der einzelnen Lipoide dauert verschieden lange u. kann verschieden stark sein. Vor dem Eintritt der *Hyperleukocytose* beobachtet man bald stärker, bald schwächer ausgeprägte, verschieden lange dauernde *Hypoleukocytose* („negative Phase“). Die Vermehrung wie die Verminderung betrifft vor allem die mehrkernigen Formen der Leukocyten, während die *Lymphocyten* zur Verminderung neigen. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 36. 70—85. 1923. St. Petersburg, Comitât d. Landwirtschaftswissenschaften.)

WOLFF.

**Ladislau Csáki**, *Über die Chlorverteilung im Blute*. Unter teilweiser Mitwirkung von **Josef Halmi**. Die Blutkörperchen enthalten in n. wie in patholog. Fällen *Cl* in bedeutender Menge, etwa 60% des Plasmachlorgehaltes. Dieser *Cl*-Gehalt ist im strömenden wie — mit einer kleinen Differenz — im defibrinierten u. hirudinierten Blute nachweisbar. Der *Cl*-Gehalt des strömenden u. hirudinierten Plasmas ist gleich, die *Cl*-Verteilung ändert sich aber nach Defibrinieren u. *CO*<sub>2</sub>-Durchleitung wie auch nach großen Gaben von *NaHCO*<sub>3</sub> erheblich. Der *Cl*-Gehalt des mit dem Blutkuchen stehenden Serums nimmt tagelang stufenweise ab. (Biochem. Ztschr. 142. 360—69. 1923. Budapest, Univ.)

WOLFF.

**Russell L. Haden** und **Thomas G. Orr**, *Chemische Veränderungen im Blute des Hundes nach Verschuß der Speiseröhre und des Kardias des Magens*. (Vgl. Journ. Exp. Med. 38. 55; C. 1923. III. 958.) Derartige Ligaturen verursachen schwere *Toxämie* u. schnellen Tod. Bei 7 von 10 Hunden stieg außerdem der Gesamt- nicht Protein-N u. Harnstoff-N des Blutes an. Bei den mit *Cardialigatur* am längsten überlebenden Hunden fielen die *Blutchloride* u. stieg die *CO*<sub>2</sub>-Kapazität des Plasmas. Bei allen Hunden mit *Speiseröhrenligatur* fielen die *Blutchloride* ab. (Journ. Exp. Med. 38. 477—85. 1923. Kansas City, Univ.)

WOLFF.

**Alfred Mendershausen**, *Blutmengenbestimmungen mit der Kongorotmethode*. Mittels der Methode des Vf. fand sich eine n. Blutmenge von 7,5% des Körpergewichts als Durchschnittswert. (Ztschr. f. klin. Med. 97. 468—78. 1923. Berlin-Neukölln.) LEWIN.

**H. C. Voorhoeve**, *Über die Zerstörung der Erythrocyten in der Milz*. Für die Annahme, daß in der Milz Hämolyse zur Zerstörung der Erythrocyten erzeugt werden, konnte Vf. keinen Beweis erbringen. Es ließ sich nur die Vernichtung der Blutkörperchen durch Phagocytose nachweisen. Im Gegensatz zu der Annahme, daß *Toluyldiamin* die Milz zur B. von Hämolyse anrege, weist Vf. nach, daß diese Substanz die Erythrocyten direkt schädige. (Archives néerland. d. Physiol. de l'homme et des animaux 8. 469—541. 1923. Amsterdam.) LEWIN.

**B. Mieses**, *Zur Kenntnis der spezifischen Asche der Eiweißkörper*. Das *Eiweiß des Rinderserums* wird mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  fraktioniert gefällt, so daß Euglobulin (Drittelsättigung), Pseudoglobulin (Halbsättigung) u. Albumin (Ganzsättigung) getrennt ausgesalzen werden. Die beiden erstgenannten weisen recht erhebliche, in W. unl. Aschenanteile auf, die in W. l. Fraktionen zeigen ein Überwiegen der in W. l. Aschenanteile. Bestimmt wurden zunächst Phosphorsäure, Ca u. Mg. Zwischen den Aschen der einzelnen Eiweißfraktionen bestehen charakterist. Unterschiede. (Biochem. Ztschr. 142. 312—16. 1923. Wien, Krankenanst. RUDOLFSTIFTUNG.) WOLFF.

**M. Heidelberger** und **K. Landsteiner**, *Über die Antigeneigenschaften des Hämoglobins*. Mit kristallin. Oxyhämoglobin erzeugte Immunsere reagieren spezif. mit Hämoglobinsgg., wobei das Hämoglobin selbst die akt. Substanz ist. Umwandlung des Oxyhämoglobins in Met-, CO- oder Cyanhämoglobin ist ohne Einfluß auf diese Rk. Außer Hämoglobin homologer Arten verursacht auch solches anderer Spezies eine mehr oder weniger starke Hemmung der Präzipitink. (Journ. Exp. Med. 38. 561—71. 1923. ROCKEFELLER-Inst.) WOLFF.

**W. Neuweiler**, *Über die giftende und entgiftende Wirkung einiger Adsorbentien auf das aktive Normalserum verschiedener Tierarten*. Als Adsorbentien wurden Agar, Stärkekleister, *Bac. prodigiosus* u. *Bac. typhi* benutzt. Von Stärke wurden verschiedene Präparate angewendet; mit den meisten ergab sich bei aktivem Meerschweinchen Serum nur ausnahmsweise B. von *Serotoxin* (= Anaphylatoxin), nur Kahlbaumsche l. Stärke lieferte stets positive Ergebnisse, Klopfersche (eiweißfrei) stets u. Siegfriedsche (von Akt.-Ges. vorm. SIEGFRIED in Zofingen) eiweißfreie fast stets negative. Bei den beiden letzten konnte nun durch Ansäuern auf  $\text{pH} = 5$  das Vermögen zur B. von Serotoxin erheblich gesteigert werden, während dies bei nach MÖRSEER enteweißter Reisstärke nicht gelang. Agar u. die Bacillen machten aktives Meerschweinchen Serum stets giftig, während sie ebenso wie Stärke bei aktivem Pferdeserum wirkungslos sind. Aktive an sich tox. Sera (Rind, Hammel, Schwein, Mensch) wurden durch alle genannten Adsorbentien entgiftet oder wenigstens in ihrer Giftigkeit herabgesetzt. Inaktive Sera, gleichgültig ob primär indifferent oder primär tox., wurden nicht beeinflußt. Flockungen traten nach Zusatz der Adsorbentien sowohl in akt. wie, wenn auch schwächer, in inaktivierten Seren auf, sowohl bei Giftung wie bei Entgiftung. Es besteht also kein Parallelismus zwischen Giftigkeit u. Flockungszustand, der nur als sichtbarer Ausdruck eines physikal.-chem. Geschehens aufgefaßt wird. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 38. 369—402. 1923. Bern, Inst. z. Erforsch. d. Infektionskrankh.) SP.

**G. di Maccio**, *Über die „koagulinierende“ und präzipitierende Wirkung des Rizins*. Außer der direkten Agglutinationswrkg., die Rizin auf gewisse Blutkörperchen ausübt, kann es auch auf solche, die so nicht oder nur in geringerem Grade agglutiniert werden, eine solche Wrkg. in Gemeinschaft mit Serum anscheinend beliebiger Tierarten ausüben, die in Art u. Bedingungen der von BORDET u. GENGOU (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 58. 330 [1911]) be-

schriebenen „Koagglutination“ gleicht, wobei Rizin das Analogon des präzipitierenden Antiserums darstellt. Diese Agglutination bleibt aus, wenn Rizin u. Serum bereits ohne Ggw. der Blutkörperchen aufeinander gewirkt haben. Erhitzen der Blutkörperchen auf 55° macht sie fast oder ganz reaktionsunfähig. Die Koagglutination steht in engem Zusammenhang mit der präzipitierenden Wrkg. des Rizins, wie u. a. der hemmende Einfluß eines Serumüberschusses auf beide Erscheinungen u. ihre gleichsinnige Abhängigkeit von Aktivität bezw. Erwärmen des Serums zeigt. Bei Trennung des Serums in seine Fraktionen verschwindet zuweilen die Überschußhemmung, sonst findet sie sich im Albuminteil. Die Globulinfraktion wirkt aber bzgl. Präzipitation u. Koagglutination trotz quantitativ geringerer Funktion häufig rascher als jene. Alles spricht für die physikochem. Natur des Koagglutinationsvorganges. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 38. 467—88. 1923. Heidelberg, Inst. f. exp. Krebsforsch.) SPIEGEL.

Walter Arnoldi und Julius Ferber, *Die Wirkung von Ca-, Na- und K-Salzen auf den Gaswechsel*. I. Mitteilung. *Respirationsanalysen vor und nach parenteraler Zufuhr dieser Salze*. (Vgl. ARNOLDI, Münch. med. Wchschr. 69. 1078; C. 1922. III. 846 u. ARNOLDI u. ETTINGER, Klin. Wchschr. I. 2082; C. 1923. I. 1238.) Injektionen der genannten Salze bewirkten beim Menschen gesteigerte Ausnutzung des eingeatmeten O<sub>2</sub>, Herabsetzung der CO<sub>2</sub>-Abgabe u. des respirator. Quotienten. Durch die Elektrolyte wird auch die innere Gewebsatmung verbessert. (Ztschr. f. klin. Med. 97. 208—16. 1923. Berlin.) LEWIN.

H. Cardot, *Einfluß des Kochens der Nahrung auf die Entwicklung der Nacktschnecke*. Das Erhitzen der Nahrung (Karotten u. Kartoffeln) 10 Min. auf 110° bringt bei erwachsenen u. bei jungen Tieren zunächst eine schnellere Gewichtsvermehrung zustande, die aber bei den jungen schneller aufhört. In der Legeperiode findet dementsprechend eine Beschleunigung der Eierablage statt, aber auch viel zeitigeres Aufhören, so daß schließlich die Gesamtzahl der Eier kaum über  $\frac{2}{3}$  der Zahl bei ungekochter Nahrung hinausgeht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 1240—43. 1923.) SPIEGEL.

E. C. van Leersum, *Über den Einfluß von Haematoporphyrin auf die Kalkablagerung in den Knochen rhachitischer Ratten*. Dosen von 3—10 mg Haematoporphyrin bewirkten bei den künstlich rhachitisch gemachten Tieren eine deutlich erhöhte Kalkablagerung. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 67. II. 1931—39. 1923. Amsterdam.) LEWIN.

B. Sjollema und J. E. van der Zande, *Untersuchungen über den Stoffwechsel bei der Acetonämie von Milchkühen*. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 31. 191; C. 1923. IV. 544.) Die hochgradige Acetonämie (bis zu 1 g Acetonkörper pro Liter im Blut) beruht auf einer Störung des Fettstoffwechsels. Hyperglykämie bestand nicht. Die Acidosis hatte eine erhöhte Ca- u. NH<sub>3</sub>-Ausscheidung im Urin zur Folge. Lipämie bestand nicht, von den Lipoiden war nur Cholesterin ein wenig vermehrt. Ursache der Störung des Fettstoffwechsels ist wahrscheinlich eine Intoxikation der Leber. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 32. 736—38. 1923.) LEWIN.

Th. von Fellenberg, *Untersuchungen über den Jodstoffwechsel*. I. Mitteilung. *Versuche mit physiologischen Jodmengen beim Erwachsenen*. Das in physiol. Mengen eingenommene J wird hauptsächlich durch die Nieren ausgeschieden, die Ausscheidung mit dem Kot ist wechselnd, ebenso die durch Schweiß u. Nasenschleim. Eine Beeinflussung der Jodausscheidung durch KBr, NaF, NaCl, durch Trinken größerer Wassermengen war nicht festzustellen. Schwitzbäder bewirken eine ziemlich starke Jodausscheidung durch die Haut; die Gesamtausscheidung wird aber dadurch nicht beeinflusst. Körperliche Anstrengung führt zu vermehrter Ausscheidung durch die Haut u. insgesamt. Fieberhafte Zustände scheinen ebenfalls

die Gesamtausscheidung zu fördern. Fasten verringert diese. Während der Nachtruhe ist sie geringer als am Tage. Längere Ernährung mit ca. 14  $\gamma$  J täglich führt zu einem Gleichgewicht zwischen Einnahme u. Abgabe. Durch 50–80  $\gamma$  täglich wird eine aktuelle Jodreserve angelegt. Die weitere, potentielle Reserve macht den Hauptjodbestand der Schilddrüse aus u. wird vom Organismus energisch festgehalten. Jodspeicherung u. -Ausscheidung hängen teilweise von der Form ab, in der das Jod verabreicht wird. Am besten wird jodhaltiges Fett (Lebertran) resorbiert, dann folgt Jodid, dann pflanzliches (Bachkresse) u. tier. Jod (Sardinen). (Biochem. Ztschr. 142. 246–62. 1923. Bern, Eidgenöss. Ges.-Amt.) WOLFF.

Walter Baumecker, *Experimentelle Beiträge zum Antagonismus der Magnesium- und Calciumionen*. Mg u. Ca haben beide eine entquellende Wrkg. auf die Fibrin-flocke; ein antagonist. Verh. ist hier nicht festzustellen. Am Muskelbrei verursacht Mg Quellung, Ca Entquellung. Am lebenden Muskel findet sich aber erst nach irreversibler Lähmung durch Mg eine Gewichtszunahme, bei reversibler tritt keine Quellung auf. Ca bewirkt am isolierten Muskel Entquellung. Die reversible Mg-Lähmung kann durch Ca am Muskel nicht aufgehoben werden; es besteht also hier kein Antagonismus. Dieser läßt sich nur an der myoneuralen Verb. zeigen. Eine Mg-Wrkg. auf die Nervenendapp. läßt sich nur in Cl-halt. Ringerlsg. feststellen; in Ca-freier Lsg. hat Mg keinen besonderen Einfluß. Ca hat in Ca-freier wie in Mg halt. Ringerlsg. eine die Ermüdung hindernde Wrkg. Die Mg-Wrkg. ist nicht als eine Entionisierung des Ca anzusehen, sondern kann am ersten durch eine Verdrängung des Ca durch Mg in den motor. Endplatten erklärt werden. Die Ausschaltung der Mg-Wrkg. durch Ca beruht auf einem Ersatz des durch Mg verdrängten Ca, das für die Funktion der Endplatten notwendig ist. (Biochem. Ztschr. 142. 142–58. 1923. Halle, Univ.) WOLFF.

Heinrich Rhode, *Löslichkeit, Capillaraktivität und hämolytische Wirksamkeit bei Terpenderivaten*. Die von ISHIZAKA (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 75. 194; C. 1914. I. 1292) ausgeführten Messungen werden bestätigt u. ergänzt. Es wurden gefunden für  $\beta$ -Terpineol: Löslichkeit pro Liter 2,2 g;  $\sigma_w - \sigma_c$  für die gesätt. Lsg.; für  $\alpha$ -Terpineol entsprechend 1,98 g u. 0,4 g; für Norcampher 1,93 g u. 0,26 g. Dabei war es gleichgültig, ob die Best. für  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Terpineol unterhalb oder oberhalb der FF. ausgeführt wurden. Der Aggregatzustand der gel. Substanz hat also keinen Einfluß auf die Oberflächenspannung der wss. Lsg. Für die hämolyt. Grenzkonz. wurden folgende Werte von  $\sigma_w - \sigma_c$  gefunden: Borneol 0,23; Menthol 0,23;  $\alpha$ -Terpineol 0,215;  $\beta$ -Terpineol 0,215; Norcampher 0,205; Campher 0,20; Menthenon 0,18; Carvenon 0,18; Dihydrocarvon 0,18; Menthon 0,18; Carvotanacetone 0,17; Tetrahydrocarvon 0,17; Carvon 0,15; Thymol 0,08. Die bei Zimmertemp. u. bei 38° ausgeführten Vers. ergaben die gleichen Werte. Die von TRAUBE (Biochem. Ztschr. 98. 177 (184); C. 1920. I. 95) für die Befunde ISHIZAKAS, die seinen theoret. Ansichten widersprechen, herangezogene Deutung ist also nicht stichhaltig. Die erhaltenen Daten lassen keinen gesetzmäßigen Zusammenhang zwischen den physikal. Konstanten u. der hämolyt. Wirksamkeit erkennen, wobei allerdings zu berücksichtigen ist, daß diese Substanzen sowohl in molekulardisperser Form als auch kolloidal gel. werden. (Biochem. Ztschr. 130. 481–96. 1922. Göttingen, Pharmakol. Inst.) OHLE.

W. J. M. Scott, *Der Einfluß der Nebennieren auf die Widerstandsfähigkeit*. I. Die Empfindlichkeit von Ratten gegenüber Morphin nach Exstirpation der Nebennieren. Infolge Ggw. akzessor. Nebennierenrindengewebes überleben die meisten Ratten die beiderseitige Exstirpation der Nebennieren unter optimalen Bedingungen. Die Empfindlichkeit solcher Tiere gegenüber Morphin ist stark gesteigert, bevor Hypertrophie des akzessor. Gewebes eingetreten ist, u. scheint auf einer Stoffwechsel-

alteration infolge teilweiser Nebenniereninsuffizienz zu beruhen. (Journ. Exp. Med. 38. 543—60. 1923. Boston, HARVARD Med. School.) WOLFF.

E. J. Lesser, *Über Ursprung, Schicksal und Höhe des Blutzuckers.* (Vgl. Biochem. Ztschr. 119. 108; C. 1921. III. 893.) An der Froschleber läßt sich nachweisen, daß ein Teil der *Diastase* an Strukturbestandteilen der Zelle adsorbiert u. darum unwirksam ist. Die Ausdehnung dieser Oberflächen kann für die Dauer des Reizes durch Sympathicusreizung verringert werden. Infolgedessen tritt Abnahme der adsorbierten, unwirksamen *Diastase* zugunsten der „gel.“ wirksamen ein; so verhält es sich bei der Glykogenmobilisierung durch *Adrenalin*. *Insulin* muß das Umgekehrte bewirken u. dadurch die B. von Zucker in der Leber so stark herabdrücken, daß ein Insulintier sich wie ein Tier mit exstirpierter Leber verhält u. daher hypoglykäm. wird. (Naturwissenschaften 11. 422—25. 1923. Mannheim.) WF.

François Leuret und G. Rioux, *Die Allgemeinanästhesie durch intravenöse Injektion von Chloral.* Die sehr guten anästhet. Wrkgg., die ORÉ 1872 mit dieser Anwendung des Chlorals erhalten hatte, haben nicht zur prakt. Anwendung geführt, weil danach sehr schädliche Wrkgg. auftraten. Vf. stellt als deren Ursache eine stark koagulierende u. hämolyt. Wrkg. des Chlorals fest. Diese läßt sich aber durch Zugabe von Na-Citrat (2 g Chloralhydrat u. 1—1,5 g dieses Salzes in 20 ccm dest. W.) vollkommen ausschalten. Das so in die Vene injizierte Mittel bewirkt keinerlei örtliche oder allgemeine Störung u. erzeugt vollkommene Anästhesie für 30—60 Min. (C. r. soc. de biologie 89. 949—50. 1923. Bordeaux, Fac. de méd.) SP.

Paul Schulze, *Über die Beeinflussung der Quellung von Nierenrinde und Nierenmark durch Diuretica.* Stücke von gesunden Schweinenieren zeigten nach *Coffein*, *Diuretin* u. *Novasurol* eine Herabsetzung des Quellungsmaximums. Bei Nieren, die durch Nephropathie (bei Diphtherie) patholog. verändert sind, erhöhen *Diuretica* das Quellungsmaximum der Rinde; das des Markes wird wie bei n. Nieren herabgesetzt. Zusatz von *Diureticum* zum Quellungsmedium läßt bei n. Nieren die Temp.-Abhängigkeit der Quellung von Rinde u. Mark qualitativ unverändert, dagegen wird sie quantitativ erhöht. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 36. 95—104. 1923. Altona, Städt. Krankenb.) WOLFF.

A. Ritter und E. Schenkel, *Experimentelle Untersuchungen über die Wirkungen des Septacrols. Beitrag zur systematischen Prüfungsmethodik antiseptischer Mittel.* Umfassende Prüfung des *Septacrols* (Ag-Doppelsalz des *Dimethyldiaminomethylacridiniumnitrats*). Intraperitoneale Injektionen ergaben, daß es sich um ein lähmendes Plasmagift handelt. In eiweißhaltigen Fll. bewirken Verdünnungen bis 1:10000 Trübung; dem entspricht die Wrkg. auf das lebende Gewebe (Nekrose, reaktive Entzündung, Spontanabstoßung der nekrot. Partie; ausgesprochener lokaler Gewebstod). Aus den Vers. ergibt sich, daß die empfohlenen Lsgg. von 5‰ u. 1‰ sich trotz ihrer guten baktericiden Wrkg. in vitro nicht zur Behandlung infizierter Wunden eignen, da die gewebsschädigende Wrkg. sehr stark ausgeprägt ist. Wegen des lokalen Gewebstodes ist das Mittel auch nicht als Tiefenantisepticum geeignet. Bei schweren sept. Zuständen scheint *Septacrol* nicht mehr zu leisten als die übrigen bekannten Ag-Präparate: Es versagt in solchen Fällen vje diese. Bei stark beschmutzten Wunden (Tetanusgefahr usw.) wäre ein Vers. mit *Septacrol*lsg. zu machen. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 36. 141—52. 1923. Zürich, Univ.) WOLFF.

N. N. Kudrjawzew, *Zur Frage über die Veränderung von Adrenalin in den Geweben.* Durch das isolierte Ohr oder die isolierte Niere von Kaninchen geleitete Lsgg. von *Adrenalin* in Ringer-Lockescher Lsg. erwiesen sich als stärker gefäßverengernd u. auch als haltbarer als frisch bereitete Lsgg.; sie behielten ihre Wrkg. noch nach 10—12-std. Stehen bei Zimmertemp. oder 20-std. Stehen in der Kälte bei, während die nicht vorher durch das Organ geleitete *Adrenalin*lsg. unter denselben



Bedingungen ihre Wrkg. gänzlich verlor. Auch Zusatz von Adrenalin zu Ringer-Loekescher Fl., die vorher das isolierte Organ passiert hatte, erzielte den beschriebenen stärkeren Effekt. Man muß annehmen, daß diese Verstärkung hauptsächlich vom Hinzukommen gewisser Substanzen abhängt, welche die Ringer-Loekesche Lsg. während ihres Durchganges durch das Organ mit sich fortreißt. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 36. 35—44. 1923. Petersburg, Mil.-med. Akad.) Wr.

**J. Ten Cate**, Über die Wirkung der Sympathikus-erregung auf das Froschherz nach Vergiftung mit Acetylcholin oder Pilocarpin. Die vagotrope Wrkg. von Pilocarpin kann durch Sympathikus-erregung aufgehoben werden, nicht aber der durch Acetylcholin bewirkte Herzstillstand. (Archives néerland. d. Physiol. de l'homme et des animaux 8. 571—77. 1923. Amsterdam.) LEWIN.

## G. Analyse. Laboratorium.

**Kazimierz Jabłczyński** und **Stanisław Kon**, Die genaue Bestimmung der Siedepunkterhöhungen. Um die Genauigkeit der Mol.-Gew.-Best. nach der Siedemethode zu erhöhen, setzen die Vff. ins Siedegefaß einen schnellaufenden Rührer (900—1900 Umdrehungen in der Min.) u. erwärmen den Siedeapp. in einem Thermostat von 107°. Dadurch wird die Überhitzung der Fl. vermindert, u. bei konstanten Bedingungen ist sie konstant. Mit ihrer verbesserten Versuchsanordnung fanden die Vff. das Mol.-Gew. der  $H_2BO_3 = 61,64$ . — Nach dem beschriebenen Verf. wurden die ebullioskop. Daten der wss. Lsgg. von  $NaCl$ ,  $KCl$ ,  $NH_4Cl$ ,  $NaBr$ ,  $KBr$ ,  $NH_4Br$ ,  $NaJ$ ,  $KJ$ ,  $NH_4J$  u.  $HCl$  bestimmt, um das Verdünnungsgesetz von JABŁCZYŃSKI u. WIŚNIEWSKI (Spraw. Tow. Nauk. Warsz. 11. 351 [1918]. Roczniki Chemji 1. 116; C. 1923. I. 1059) an starken Elektrolyten zu prüfen. Nach diesem Gesetz ist  $n^{1/2}/n_0 = K$  (1),  $n$  wird nach der Gleichung:

$$n = \Delta t / 0,52 - N_0 \dots (2)$$

oder, wenn Hydratation vorliegt, nach der Gleichung:

$$n_1 = (\Delta t / 0,52 - N_0) : (1 + 0,018 A \Delta t / 0,52) \dots (3)$$

berechnet. ( $n =$  Konz. eines Ions,  $n_0 =$  Konz. der undissoziierten Moll.,  $K =$  eine Konstante,  $N_0 =$  Zahl der Grammköle des gel. Stoffes in 1000 g W.,  $\Delta t =$  Erhöhung des Kp.,  $A =$  Zahl der mit einem Kation u. einem Anion verbundenen Moll. Wasser). Die aus Gleichung (1) u. (2) berechneten  $K$  sind nicht konstant. In einer Tabelle sind die nach Gleichung (1) u. (3) berechneten konstanten  $K_1$ -Werte zusammengestellt. Für  $NaJ$  setzen Vff.  $A = 12,5$  u. erhalten ein  $K_1$ , das mit steigender Konz. abnimmt. Da  $K_1$  bei allen Salzen fast gleich ist, müssen sie gleich stark ionisiert sein. Das  $K_1$  des  $HCl$  ist größer,  $HCl$  ist ein stärkerer Elektrolyt als seine Salze. Die Hydratation der Alkalibalogenide nimmt mit dem Gewicht des Anions zu u. nimmt ab mit zunehmendem Gewicht des Kations. (Journ. Chem. Soc. London 123. 2953—63. 1923. Warschau, Univ.) SAHMEN.

**F. Blanchard**, Quecksilberpumpe Nr. 3 (System Ranque). Es wird die Einrichtung, der Betrieb u. die Behandlung einer Quecksilberpumpe (Figur im Original) beschrieben, welche ein Vakuum von 0,0001 mm Hg, die Isolierung der evakuierten Gase, die Einführung eines beliebigen Gases u. seine schließliche Isolierung gestattet. Es wird ein Hilfsvakuum von 60 mm Hg u. zur Füllung ca. 2,5 kg Hg benötigt. (Ann. Chim. analyt. appl. [2] 5. 274—82. 1923.) MANZ.

**Albert Sprague Coolidge**, Der obere Bereich des Quarzfadenmanometers. Zwischen dem Bereich des von HABER u. KERSCHBAUM (Ztschr. f. Elektrochem. 20. 296; C. 1914. II. 380) angegebenen Quarzfadenmanometers, dessen unterer Bereich etwa bis 0,01—0,02 mm für alle Gase gleichmäßig gültig ist, u. dem des einfachen Hg-Manometers liegt eine Lücke, die ungefähr dem oberen Bereich des Quarzfadenmanometers entspricht. Der obere Bereich kann für Druckmessungen im all-

gemainen nur nach Aichung für die in Frage kommenden Gase benutzt werden. Vf. beschreibt ein *Zweifadenmanometer*, bei dem störende harmon. Schwingungen eliminiert sind. Das Instrument ist je nach der Art des Gases für Drucke zwischen 0,1 u. 1 mm zu verwenden u. gestattet Bestst. von Mol.-Geww. der Gase bei niedrigen Drucken. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1637—43. 1923. Cambridge [Mass.], Harvard Univ.)

LINDNER.

William M. Craig, *Eine Abänderung des Mohrschen Quetschhahns*. Vf. gibt eine Modifikation des gewöhnlichen Mohrschen Quetschhahnes (Figur im Original) an, die nach entsprechender Einstellung unter Inanspruchnahme von nur einer Hand tropfenweises Ausfließen der Lsg. aus der Bürette gestattet. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1723. 1923. Houston [Texas], Rice Inst.)

LINDNER.

Paul Günther und Iwan Stranski, *Ein Röntgenspektrograph für chemisch-analytische Zwecke*. Vf. beschreiben einen Analysenspektrographen, mit dem sie einige Präparate der seltenen Erdmetalle, in denen sie das Element 61 vermuteten, analysiert haben. — Die eigentliche Röhre besteht aus einem  $3 \times 4,8 \times 4,8$  cm großen, mit Kühlmantel versehenen Blechkasten, in den die Antikathode durch einen Metallschliff, die isolierte Kathode durch einen Glasschliff eingeführt ist. Der Abstand des Endes der Antikathode von dem aus Bleibacken gebildeten, 0,1 bis 0,2 mm breiten u. 1 cm hohen Spalt beträgt ca. 10 mm, um die Intensität der Strahlung im Spektrographen, für welche die wegen der Divergenz des Strahlenbündels, geringe Flächenhelligkeit des langen Brennfleckes auf der Antikathode nicht günstig war, möglichst groß werden zu lassen. Sehr nahe über dem Antikathodenkopf befindet sich der W.-Glühdraht der Kathode. Die Kühlung des Röhrenmantels u. der geerdeten Anode geschieht durch  $H_2O$ , die der Kathode durch Öl. Das Evakuieren der Röhre erfolgt vermittelt eines VOLMER-Pumpenaggregates unter Zwischenschaltung einer mit  $CO_2$  gefüllten Kühlvorr., um die Hg-Dämpfe der Pumpe zurückzuhalten. Der Spektrograph ist unmittelbar an die den Spalt enthaltende Messingwand angeschraubt; der Film befindet sich gleichfalls in einer eindeutig bestimmten Lage. Die Platte zur Aufnahme des Krystals ist beweglich angeordnet. Mit einem Kalkspatkrystall kann das Wellengebiet von 1,2—4,5 Å., mit einem Gypskrystall von 3,0—10 Å. umfaßt werden. Die Aufnahmen werden mit einer Belichtungszeit von ca. 15 Min. bei 8—10 Milliampere Belastung mit ca. 25 Kilovolt hergestellt. Als Material für den Antikathodenkopf erwies sich Ag am günstigsten, unbrauchbar ist Wolfram. Eine Verbesserung würde die Vergrößerung des Rauminhaltes der Röhre darstellen, wodurch leichter ein gleichmäßig hohes Vakuum zu erzielen wäre. (Ztschr. f. physik. Ch. 106. 433—41. 1923. Berlin, Univ.)

ULMANN.

J. Livingston R. Morgan und Olive M. Lammert, *Die Anordnung und der Gebrauch von Leitfähigkeitszellen für nicht wässrige Lösungen*. Zur Ausführung von *Leitfähigkeitsmessungen verd. nicht wss. Lsgg.* können sehr verd. wss. Vergleichslsgg. zur Ermittlung der Zellenkonstanten nicht verwendet werden. Am besten eignen sich zum Vergleichen Lsgg. von KCl in 95%ig. A. Vff. bestimmen die Widerstandsänderungen für wechselnde Frequenzen von 500—1000 Perioden für 4 verschiedene Typen von Zellen mit den Lsgg. KCl in W., KCl in A.-W.-Gemischen u. LiBr in Acetophenon. Die Messungen werden in einem ausgedehnten Widerstandsbereich ausgeführt. Die Messungen von TAYLOR u. ACREE (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 2403. 2415; C. 1917. I. 553. 554) bestätigen Vff. teilweise, doch nimmt die Widerstandsdivergenz nicht stetig mit wachsendem Widerstand ab, sondern geht durch ein Minimum zwischen 5000 u. 10000 Ohm. Es gibt nicht, wie TAYLOR u. ACREE annehmen, ein Widerstandsminimum, oberhalb dessen eine Zelle mit Genauigkeit benutzt werden kann, sondern ein Optimalbereich der Widerstände, welches je nach der Elektrodengröße genügend genaue Resultate gibt

oder nicht. Mit der Elektrodengröße steigt auch dieser Bereich u. die mögliche Genauigkeit innerhalb dieses Bereiches.

Mit Hilfe der von WASHBURN (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 2431; C. 1917. I. 555) mitgeteilten Gleichungen geben Vff. eine Zelle an, deren Widerstand sich bei Frequenzwechsel nicht ändert. Diese Zelle hat einen Bereich von  $2 \cdot 10^{-3}$  bis  $2 \cdot 10^{-7}$  reziproken Ohm. — Bei der Unters. möglicher Fehlerquellen stellen Vff. fest, daß Fehler von 2—3% durch ungenügendes Reinigen u. Trocknen der Elektroden verursacht werden können. Die gewöhnliche Methode gibt der Zelle den Charakter einer Voltaschen Zelle, die abnorm hohe Widerstände aufweist. Vff. geben eine Methode an, bei der 2 Elektroden kurz geschaltet u. in diesem Zustande bis zur vollendeten Reinigung, Trocknung u. Einstellung der Gleichgewichtstemp. belassen werden. Im Gegensatz zu früheren Unterss. haben Vff. bei den sorgfältig gereinigten Elektroden bei Spannungsänderungen keine Änderung des Widerstandes beobachtet. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1692—1705. 1923. New York, Columbia Univ.)

LINDNER.

Alfred Uhl und Wilhelm Kestranek, *Die elektrometrische Titration von Säuren und Basen mit der Antimon-Indicatorelektrode.* (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien 132. Abt. IIb. 29—34. 1923. — C. 1923. IV. 865.)

BEHLE.

Jean Piccard und Charles Buffat, *Quantitative Bestimmung des Fluors in organischen Verbindungen.* Nachstehende Methode hat bei der Best. des F in  $C_6H_5F$  günstige Resultate gegeben. Die Substanz wird in eine dünnwandige Ampulle eingeschmolzen u. in eine Bombenröhre gebracht, in der sich 20 ccm Ä. u. 0,5 g K befinden. Nachdem die Röhre capillar ausgezogen ist, wird der Ä. mittels Vakuumpumpe entfernt, die Röhre evakuiert u. zugeschmolzen. Dann wird die Ampulle zerbrochen u. die Röhre über freier Flamme kurze Zeit ( $\frac{1}{4}$  Stde.) über den F. des K erhitzt u. die Rk. durch Erhitzen im Bombenofen auf  $400^\circ$  vervollständigt. Das dabei entstandene KF wurde durch Titration mittels  $CaCl_2$  unter Anwendung der Leitfähigkeit als Indicator (DUTOIT u. DUBOUX) bestimmt. (Helv. chim. Acta 6. 1047—48. 1923. Lausanne, Univ.)

HABERLAND.

Jean Piccard und Fernand de Montmollin, *Qualitativer Nachweis der Halogene in organischen Verbindungen.* Statt des üblichen Erhitzens von Kupferdraht mit der Substanz halten Vff. ein kleines Kupferdrahtnetz etwa 1 cm über die in der Bunsenflamme verdampfende Substanz. Der Nachweis von Halogenen in Fll. geschieht durch Einlegen eines damit getränkten Filtrierpapierzylinders in das obere Ende einer vertikal gestellten Verbrennungsröhre, an dessen unterem umgebogenen verengten Ende die mit den Dämpfen gesätt. Luft entzündet wird; hält man in diese Flamme ein kleines Cu-Drahtnetz u. erwärmt mit einem Bunsenbrenner, so färbt sich das Netz bei Ggw. von Halogenen grün. (Helv. chim. Acta 6. 1020. 1923. Lausanne, Univ.)

HABERLAND.

#### Elemente und anorganische Verbindungen.

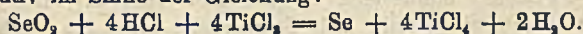
Z. Karaoglanov und M. Dimitrov, *Systematischer Gang zur Erkennung und Trennung der Säuren.* Durch Kombination der Fällungsrkk. der Säuren u. ihrer Flüchtigkeit (vgl. KARAOGLANOV, Ztschr. f. allg. Ch. 62. 217; C. 1923. II. 1015) kommen Vff. zu folgender systemat. Einteilung der Säuren. 1. Gruppe: in essigsaurer Lsg. leicht flüchtige oder zerfallende Säuren,  $H_2CO_3$ , HCN,  $H_2SO_3$ ,  $H_2S_2O_3$ ,  $H_2S$ ,  $HNO_2$  u.  $HClO$ . 2. Gruppe:  $HNO_3$  u.  $H_3BO_3$ . Sie sind aus saurer u. neutraler Lsg. unfällbar mit Ba-Acetat u. mit  $AgNO_3$  aus salpetersaurer Lsg. 3. Gruppe: Säuren, welche mit Ba- oder Ca-Acetat aus essigsaurer Lsg. vollständig fällbar sind,  $H_2SO_4$ ,  $H_2SiF_6$ ,  $H_2CrO_4$ , HF,  $(COOH)_2$ ,  $H_2O_3$  u. Weinsäure. 4. Gruppe: Säuren mit in neutraler Lsg. unl. Ba- u. Ca-Salz,  $H_3PO_4$ ,  $H_3AsO_4$  u.  $H_2SiO_2$ . 5. Gruppe: Säuren mit in neutraler Lsg. unl. Pb-Salz, HJ,  $H_4Fe(CN)_6$ ,  $H_3AsO_3$  u. Weinsäure.

6. Gruppe: aus ammoniakal. Lsg. mit Pb-Acetat fällbare Säuren:  $H_2Fe(CN)_6$  u.  $H_2AsO_3$ . 7. Gruppe: mit  $AgNO_3$  aus salpetersaurer Lsg. fällbare Säuren, welche nicht in obige Gruppen gehören,  $HCl$ ,  $HBr$ ,  $HSCN$ . 8. Gruppe:  $HClO_3$ ,  $HClO_4$  u.  $HBrO_3$ . — Vff. geben einen systemat. Analysengang zur Erkennung der Säuren in den einzelnen Gruppen. Zur Unterscheidung der Säuren der 1. Gruppe vgl. KARAOGLANOV (l. c.). Nach Entfernung der Säuren dieser Gruppe wird mit Diphenylaminlsg. auf  $HNO_3$  geprüft. Tritt dabei ein Nd. auf, so kocht man zur Identifikation die Lsg. mit konz.  $KOH$ , bis sie keine  $NH_4$ -Salze mehr enthält. Nach Zusatz von Zn-Staub u. Kochen werden die Dämpfe mit Neßlerschem Reagens auf  $NH_3$  geprüft. Der positive Ausfall der Rk. beweist die Ggw. von  $HNO_3$ .  $H_2BO_3$  wird durch Flammenfärbung oder mit Curcumalsg. nachgewiesen. — Zur verd. essigsäuren Lsg. wird Ba-Acetat- u. dann Ca-Acetatlg. zugesetzt, bis kein Nd. mehr entsteht. Nach 1—2-std. Stehen wird der Nd. abfiltriert u. auf Säuren der 3. Gruppe geprüft. Der Nachweis von  $H_2SO_4$  erfolgt mit der Heparprobe, von  $H_2SiF_6$  nach der Wassertropfenprobe. Die Lsg. wird mit Zn reduziert u. in salzsaurer Lsg. mit Stärke auf  $HJO_3$  geprüft. Bei Ggw. von  $C_4O_6H_8$  wird zum Filtrat gesätt.  $CaSO_4$ -Lsg. gegeben, mit  $NH_4OH$  neutralisiert u. mit Essigsäure angesäuert. Der Nd. besteht aus  $BaSO_4$ ,  $Ca(COO)_2$  u.  $CaF_2$ . Das Filtrat wird auf  $JO_3'$  mit  $Na_2S_2O_3$  u. Stärke, auf  $CrO_4''$  mit  $H_2O_2$  u. auf  $C_4O_6H_8$  mit  $KMnO_4$  oder Ag-Spiegel-Rk. geprüft. Das Filtrat der 3. Gruppe wird verd., mit  $NH_4OH$  alkal. gemacht u. mit Ba-Acetat gefällt u. filtriert. Der Nd. wird in  $HNO_3$  gel., mit  $NH_4OH$  neutralisiert, mit  $CH_3COOH$  angesäuert u. gekocht. Der entstehende Nd. wird in  $HNO_3$  gel. u. wie üblich mit Ammoniummolybdat u. Magnesiummischung  $H_3PO_4$  identifiziert. Nach Entfernung der  $H_3PO_4$  wird das Filtrat mit  $Na_2SO_3$  reduziert u.  $H_3AsO_4$  mit  $H_2S$  nachgewiesen. Entsteht im Filtrat mit  $NH_4Cl$  ein Nd., so rührt er von  $H_2SiO_3$  her. Das neutralisierte Filtrat wird mit Pb-Acetat versetzt. Der Nd. wird mit  $CH_3COOH$  gekocht u. J durch  $PbJ_2$  oder mit  $Cl_2$ -Wasser u.  $CS_2$  nachgewiesen. Pb wird als Sulfat aus dem Filtrat entfernt, das mit  $H_2S$  auf  $As$ -Ionen geprüft wird.  $H_4Fe(CN)_6$  wird im Nd. dadurch erkannt, daß er beim Stehen oder mit  $FeCl_2$  blau wird. Auf Weinsäure wird im Filtrat von  $As_2S_3$  nach der Ag-Spiegel-Rk. geprüft. Im verd. Filtrat der 5. Gruppe wird durch Zusatz von Pb-Acetat, langem Kochen der ammoniakal. gemachten Fl. u. h. Filtration die  $H_2Fe(CN)_6$  zum Teil zu  $H_4Fe(CN)_6$  reduziert u. diese wie oben nachgewiesen. Ein Teil der Lsg. wird mit  $HCl$  versetzt, filtriert u. mit  $FeCl_2$  auf  $CNS'$  geprüft. Das Filtrat der 6. Gruppe wird mit  $HNO_3$  angesäuert u.  $AgNO_3$  zugegeben. Der Nd., der  $AgCl$ ,  $AgBr$ ,  $AgCNS$  enthalten kann, wird getrocknet, dann mit konz.  $HNO_3$   $\frac{3}{4}$  Stdn. erwärmt, wobei  $AgCNS$  zu Sulfat oxydiert wird. Nach Zusatz von  $H_2SO_4$  wird mit Zn reduziert, das Ag abfiltriert u. mit  $CS_2$  u.  $KNO_3$  in der Lsg. auf  $HJ$  u.  $HBr$  geprüft. Zum Nachweis von  $HCl$  wird ein Teil der Lsg. mit einem Überschuß von  $KMnO_4$  u.  $H_2SO_4$  oxydiert, ein Luftstrom hindurchgeleitet, der dann durch etwas W. u. 0,5 ccm 0,5%ig.  $KBr$ -Lsg. geht. Das bei Ggw. von  $HCl$  entstandene  $Br_2$  wird vom Luftstrom mitgerissen. Zur Lsg. von  $KBr$  u.  $KCl$  fügt man 6 ccm 2%ig.  $NaBrO_3$ . Das bei der Rk.:  $5HBr + HBrO_3 = 3H_2O + 3Br_2$  entstehende  $Br_2$  wird während des Erwärmens durch einen Luftstrom fortgeleitet u. die Lsg. mit  $AgNO_3$  auf  $Cl'$  geprüft. — Nach Entfernung des Pb als Sulfat aus dem Filtrat von Gruppe 7 wird  $AgNO_3$  zugesetzt, mit Zn reduziert u. filtriert. Nach Zusatz von  $HNO_3$  u.  $AgNO_3$  wird nochmals filtriert. Der Nd. kann  $HCl$  u.  $HBr$  enthalten, auf die wie oben zu prüfen ist, u. welche die Red.-Prodd. von  $HClO_3$  u.  $HBrO_3$  sind. Im Filtrat werden die  $Ag^-$  u.  $Zn^{++}$ -Ionen mit  $KOH$  gefällt. Dem Filtrat wird  $FeSO_4$  im Überschuß zugesetzt u. gekocht. Nach der Filtration wird mit  $HNO_3$  oxydiert u. mit  $AgNO_3$  auf  $Cl'$ , welche die Ggw. von  $HClO_4$  beweisen, geprüft. (Ztschr. f. anal. Ch. 63. 1—10. 1923. Sofia.)

JOSEPHY.

**Fred H. Heath und Frank A. Lee, Irrtümer in der Schwefelwasserstoffbestimmung.** Vf. prüfen die *jodometr. Best. des H<sub>2</sub>S in natürlichen Wässern* besonders hinsichtlich der Genauigkeit des Verf. in Ggw. verschiedener Substanzen. Organ. Stoffe tier. oder pflanzlicher Herkunft reagieren mit J u. geben also zu hohe H<sub>2</sub>S-Werte. Ggw. von Alkalihydroxyden u. Carbonaten verursacht ebenfalls zu hohe H<sub>2</sub>S-Werte, erst nach dem Neutralisieren des natürlichen W. läßt sich H<sub>2</sub>S genau ermitteln. Bicarbonate stören nicht. Die H<sub>2</sub>S-Werte fallen in Ggw. von Nitraten tiefer, in Ggw. von Nitriten höher als die theoret. aus. Zur Vermeidung etwaiger Einww. von KJ führen Vf. die gleichen Bestst. mit wss. J-Lsgg. aus, ohne andere Ergebnisse zu erhalten. NaCl, CaCl<sub>2</sub> u. MgCl<sub>2</sub> beeinflussen die Genauigkeit der H<sub>2</sub>S-Best. nicht. Vf. schlagen zur Vermeidung von Fehlern die colorimetr. Analysenmethode vor, die auf der B. von Methylenblau beruht. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1643—47. 1923. Seattle [Wash.], Univ.) LINDNER.

**H. H. Willard und Florence Fenwick, Die elektrometrische Titration von Selen in Gegenwart von Tellur, Eisen und Kupfer.** Die Einw. von TiCl<sub>3</sub> auf SeO<sub>2</sub> erfolgt quantitativ im Sinne der Gleichung:



Die elektrometr. Titration gibt gute Werte, wenn die Lsg. 25—75 ccm HCl (D. 1,18) auf 100 ccm enthält u. mit NaCl gesätt. oder nahezu gesätt. ist. Ggw. von 5 bis 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> stört nicht. Te ist, auch in großen Mengen, ohne Einfluß auf die Best. Bei Ggw. von Fe<sup>III</sup> ist die Fällung des Se unvollständig u. bleibt bei größerem Gehalt der Lsg. an Fe ganz aus infolge B. einer ziemlich stabilen Verb. von SeO<sub>2</sub> u. Fe. Da aber eine dem gebundenen SeO<sub>2</sub> äquivalente Menge Fe<sup>III</sup> durch das TiCl<sub>3</sub> mit reduziert wird, stimmt das Ergebnis auf Se. Cuprisalz wird zwar von TiCl<sub>3</sub> reduziert, aber erst nach vollständiger Red. des Se, so daß beide in einer Probe titriert werden können. Die Bestst. wurden mit 0,075-n. Ti<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> in einer CO<sub>2</sub>-Atmosphäre ausgeführt. Es wurden stets 0,1 ccm Ti-Lsg. mehr verbraucht als berechnet. Die einzelnen Werte zeigen gute Übereinstimmung. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 933—39. 1923. Ann Arbor [Mich.], Univ.) HERTER.

**Poussignes, Einfache Arsenbestimmung.** Vf. beschreibt ein Verf. der As-Best. mit Hilfe eines dem Gerberschen Butyrometer nachgebildeten App. von 110 ccm Inhalt, dessen unterer enger Teil von 5 ccm Inhalt u. ca. 9 mm äußerem Durchmesser kalibriert ist. Man vermischt 65 ccm Molybdänlsg. (100 g MoO<sub>3</sub>, mit Soda gel., dazu 700 ccm HNO<sub>3</sub>, 1,2, auf 1 l aufgefüllt) mit 20 ccm Ä., versetzt mit 25 ccm der zu prüfenden Lsg., welche mindestens 0,003 g As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enthalten soll, schüttelt durch, zentrifugiert nach  $\frac{3}{4}$  Stdn. Stehen u. liest das Vol. der äth. Lsg. ab. Zur Berücksichtigung der Löslichkeit muß eine Korrektur erfolgen, welche durch blinden Vers. ermittelt wird. Das Verf. ergab mit der gewichtsanalyt. Methode befriedigend übereinstimmende Werte. (Ann. Chim. analyt. appl. [2] 5. 263—67. 1923.) MANZ.

**A. Lassieur, Bestimmung des Antimons mittels Phenylthiohydantoinsäure.** Man versetzt 150 ccm der Antimonlsg. mit 5 ccm  $\frac{1}{1}$ -n. Essigsäure, 0,5 g fester Phenylthiohydantoinsäure, erwärmt u. erhält 5 Min. im Sd., wäscht nach dem Erkalten mit etwas W. aus, löst in 20 ccm h. A., fällt das Sb mit einigen Tropfen Na<sub>2</sub>S-Lsg. u. 1 ccm Eg. u. bestimmt es in üblicher Weise auf elektrochem. Wege. Der mit Phenylthiohydantoinsäure gebildete Nd. ist in stärkeren Säuren erheblich l., er enthält im Mittel 18,6% Sb u. erleidet bei andauerndem Auswaschen mit W. hydrolyt. Spaltung. Das Verf. ist in Ggw. von As, nicht von Sn anwendbar. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1221—23. 1923.) MANZ.

**R. L. Dodge, Die Analyse von Wasserstoff mit Stickstoffspuren.** Vf. modifiziert die Methode der H-Verbrennung über CuO u. verknüpft sie mit einer *Best. geringer*

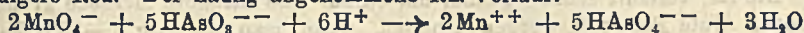
*N<sub>2</sub>-Mengen im H<sub>2</sub>.* 12–20 l trockner H<sub>2</sub> werden durch Zirkulation über erhitztem CuO bei 400° in dem bis auf 0,01 mm Hg evakuierten System oxydiert u. das gebildete H<sub>2</sub>O bestimmt. Der N<sub>2</sub>-Rest wird abgepumpt u. gemessen. Die Methode ist bis auf 0,005% genau. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1688–91. 1923. Cambridge [Mass.], HARVARD-Univ.) LINDNER.

*W. Dieterle, Zur elektroanalytischen Bestimmung des Thalliums durch anodische Abscheidung von Thallium (III)-Oxyd.* Vf. hat gefunden, daß aus Lsgg. von TlNO<sub>3</sub>, die eine Spur freier HNO<sub>3</sub> enthalten, sich bei 60–62° das Tl auf der Anode als festhaftendes Tl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> abscheidet u. daß die Ggw. von A. oder Aceton die Dauer der Abscheidung abkürzt. Er gründet darauf das folgende Verf. Die Lsg. von 0,1–0,5 g TlNO<sub>3</sub>, die bis 0,1 g freie HNO<sub>3</sub> enthalten darf, wird in der mattierten Pt-Schale bis auf 100 ccm verd. u. entweder mit 10 ccm reinsten A. oder 5–10 ccm rektifizierten Acetons vers. Die Schale wird als Anode geschaltet u. elektr. auf 60–62° (im Elektrolyten) erwärmt. Das Vol. wird mittels einer Tropfvorr. konstant erhalten. Die Kathode besteht zweckmäßig aus Ir-haltigem Pt, sie muß für das Normalmaß der Pt-Schale mindestens 12 qcm groß sein u. wird auf 300 Umdrehungen in der Minute eingestellt. Als Stromquelle dient ein ohne Widerstand angeschlossener Akkumulator. Nach etwa 10 Stdn. wird die Stromstärke mittels 2,5–3 Volt kurze Zeit auf 0,05 Amp. gehalten. Nach beendeter Fällung spült man den Elektrolyten in der üblichen Weise aus u. die Schale schnell mit W. ab, läßt zum Schluß das Waschw. einige Minuten in der Schale u. trocknet diese bei 160 bis 170°, worauf sie sofort gewogen wird. (Ztschr. f. Elektrochem. 29. 493–95. 1923. Stuttgart, Techn. Hochsch.) BÖTTGER.

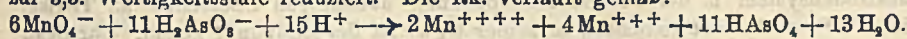
*Gerhart Jander und Berthold Weber, Zur Fällung des Aluminiums mittels Ammoniak als Oxydhydrat.* Literaturangaben betreffend Löslichkeit des Al(OH)<sub>3</sub> in schwach ammoniakal. W. sind widersprechend. Es wird deshalb eine Al-Urlsg. hergestellt aus mehrfach sublimiertem AlCl<sub>3</sub>, eingestellt durch Eindampfen, Glühen u. Wägen des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf 400 ccm verd. mit 10 ccm konz. HCl versetzt u. mit NH<sub>4</sub>OH abgestumpft, dann bei 100° mit verd. NH<sub>4</sub>OH eben alkal. gemacht (Lackmus). Sofort heiß filtrieren durch „Membranfilter für analytische Zwecke“, Wägung als Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Waschen des Nd. unnötig, es wird durch Glühen mit NH<sub>4</sub>Cl kein AlCl<sub>3</sub> verflüchtigt. Im Filtrat wurden durch Eindampfen u. Glühen noch etwa 3 mg Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (frei von SiO<sub>2</sub>) gefunden. Wird erst nach 4 tägigem Stehen kalt filtriert, so gehen nur etwa 2 mg Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Lsg. — Das Al(OH)<sub>3</sub> befindet sich sehr wahrscheinlich in echter, nicht kolloidaler Lsg., denn Zusatz von 1–2 ccm Toluol nach der Fällung u. Durchrühren (Phasengrenzkkräfte) bewirken keine Verminderung des Al-Gehalts des Filtrats. Ammonsulfat, das nach der Wertigkeitsregel von ZSIGMONDI stärker ausflockend wirken müßte als NH<sub>4</sub>Cl, wirkt nicht günstiger u. ist ungeeignet, weil Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Schwefelsäure erst bei Temp., die Gewichtsverluste des Pt-Tiegels bewirken, vollständig abgibt. Genaue Al-Best. durch Füllen mit NH<sub>3</sub> sind unmöglich. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 131. 266–74. 1923. Göttingen, Univ.) REIHLEN.

*William T. Hall und Carl E. Carlson, Die Titration der Lösungen von Permanganat und Natriumarsenit.* Vf. untersuchen die *elektrometr. Titration von Permanganat mit Na-Arsenitlsg.* unter den Bedingungen, die sich bei Stahlanalysen ergeben. Die Verss. werden bei Zimmertemp. mit 0,1133-n. KMnO<sub>4</sub>-Lsgg., 0,09641-n. Na-Arsenitlsgg. unter Verwendung von HNO<sub>3</sub> oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ausgeführt. Die zuerst verwendete Calomelektrode wird wegen der eintretenden Verzögerungen in der Einstellung des Endpunktes durch eine Wolframelektrode ersetzt. Die Ursache der Störung ist die KCl-Lsg. Steigende Zusätze von KCl zur Unters.-Fl. bedingen einen zunehmenden Verbrauch an Na-Arsenit. Die gebildete HCl verhindert hier

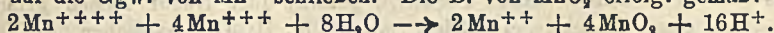
die B. von  $MnO_2$ , hält das Mn in reaktionsfähigerer Form u. bewirkt so eine vollständigere Red. Der häufig angenommene Rk.-verlauf:



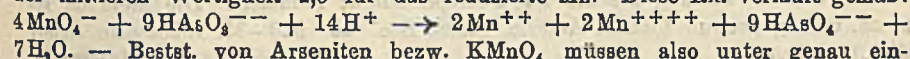
trifft in keinem Fall zu. Das Mn wird aus der 7. Wertigkeitsstufe im Mittel bis zur 3,3. Wertigkeitsstufe reduziert. Die Rk. verläuft gemäß:



Die Farbe der reduzierten Lsg. läßt auf  $Mn^{III}$  u. die spätere Abscheidung von  $MnO_2$  auf die Ggw. von  $Mn^{IV}$  schließen. Die B. von  $MnO_2$  erfolgt gemäß:



Die umgekehrte Titration von Na-Arsenit mit  $KMnO_4$  in 2,5-n.  $H_2SO_4$ -Lsg. führt zu der mittleren Wertigkeit 2,5 für das reduzierte Mn. Diese Rk. verläuft gemäß:



— Bestat. von Arseniten bezw.  $KMnO_4$  müssen also unter genau eingehaltenen Bedingungen besonders in bezug auf Temp., Säurekonz. u. Ggw. von Halogeniden ausgeführt werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1615—20. 1923.

Cambridge [Mass.], Technol. Inst.)

LINDNER.

K. Fajans und O. Hassel, *Eine neue Methode zur Titration von Silber- und Halogenionen mit organischen Farbstoffindikatoren*. Sehr verd. Lsgg. der Alkalisalze des Fluoresceins u. seiner Halogensubstitutionsprodd. zeigen in Ggw. von Halogensilbersolen charakterist. Farbnumschläge bei Überschuß der Lsgg. an  $Ag^+$ -Ionen. Die Umschläge sind auf die Anlagerung der Farbstoffanionen an die am Halogensilber adsorbierten überschüssigen  $Ag^+$ -Ionen zurückzuführen. Hierdurch erleiden die Elektrodenhüllen der Farbstoffanionen eine ähnliche Veränderung wie bei der B. ihrer reinen  $Ag^+$ - u. anderer Salze im festen Zustande. Die bei Überschuß von  $Ag^+$ -Ionen eintretenden Farbnumschläge sind in einem Teil der Fälle durch einen Überschuß von Halogenionen rückgängig zu machen, weil die Farbstoffanionen durch die Halogenionen von der Halogensilberoberfläche verdrängt werden. Die Leichtigkeit, mit der dies erfolgt, hängt von der Adsorbierbarkeit der Halogenionen einerseits, der Farbstoffionen andererseits ab. Die der ersteren nimmt in der Reihenfolge Cl, Br, J, die der letzteren in der Reihenfolge Fluorescein, Dibrom-, Tetrabrom-(Eosin), Dijod-, Tetrajodfluorescein (Erythrosin) zu. Dem entsprechend lassen sich bei der Titration der Halogenionen mit  $Ag^+$ -Ionen von den genannten Farbstoffen als Indikatoren verwenden: für das Cl nur das Fluorescein, für Br u. J dieses, das Dibrom- u. das Tetrabrom-Fluorescein. In einem Gemisch von  $Cl^-$ - u.  $J^-$ -Ionen läßt sich mit Eosin als Indicator das  $J^-$ -Ion allein, mit Fluorescein die Summe beider Halogenionen bestimmen. (Ztschr. f. Elektrochem. 29. 495—500. 1923. München, Chem. Lab. d. Bayer. Akad. d. Wiss.) BÖTTGER.

Alfred Charles Egerton und Frank Victor Raleigh, *Cadmiumsulfid und die Bestimmung des Cadmiums*. Bei der Trennung des Cd von Zn ist es nicht nötig, das Cd zweimal zu fällen. Man verfährt wie folgt: Eine Lsg. von ca. 0,2 g Cd-Zn-Legierung in konz. HCl wird mit  $NH_3$  neutralisiert, auf 100 ccm verd., mit 4 ccm konz. HCl angesäuert u. bei  $80^\circ$  mit  $H_2S$  gesätt. Der Nd. von CdS wird in einem Goochtiegel mit Wasser gewaschen, bei  $110$ — $120^\circ$  getrocknet u. gewogen. Im Filtrat wird Zn mit Ammoniumphosphat bestimmt. Das gefällte CdS enthält eine konstante Menge  $CdCl_2$ . Daher muß bei der Berechnung der Analyse das Mol.-Gew. des CdS = 147,4 anstatt 144,47 gesetzt werden. Ferner teilen die Vff. noch Beobachtungen über die Bedingungen mit, unter welchen  $CdS_2$  als gelber, roter oder orangeroter Nd. erhalten wird, u. über die Umwandlung der einen Form in die andere. (Journ. Chem. Soc. London 123. 3019—24. 1923. Oxford, Clarendon Lab.)

SABMIEN.

H. H. Willard und Florence Fenwlok, *Die elektrometrische Titration von Molybdän mit einem Titanosalz*.  $Mo^{VI}$  wird durch  $Ti_2(SO_4)_3$  zu  $Mo^V$  reduziert.

(KNECHT u. HIBBERT, „New Reduction Methods in Volumetric Analysis“ 1918, S. 99.) Die Rk. verläuft schnell genug, um darauf eine titrimetr. Methode gründen zu können. Gute Resultate werden erhalten, wenn man der Lsg. 5–10% konz. wss. HCl zusetzt. Der Potentialsprung tritt erst bei einem gewissen, von dem Elektrodensystem u. der Polarisationsspannung abhängigen Überschuß an Ti-Lsg. ein.  $W^{VI}$  wird nicht reduziert, in seiner Ggw. ist der Endpunkt genau. Zur Best. von Mo in Stahl wird folgendes Verf. empfohlen: Aus der überchlorsauren Lsg. wird das Mo bei Siedehitze durch  $Pb(ClO_4)_2$  gefällt, über Nacht stehen gelassen, der Nd. durch einen Goochtiegel filtriert, mit 2% ig.  $HClO_4$  gewaschen, in NaOH gel. u. nach dem Abfiltrieren von Asbest u.  $Fe(OH)_3$  mit  $\frac{1}{30}$ -n.  $Ti_2(SO_4)_3$  titriert. Cr wird vor der Fällung des Mo mit Ferropchlorat reduziert. Die Methode ist auf ca. 0,5 mg genau. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 928–33. 1923. Ann Arbor [Mich., Univ.] HERTER.)

A. H. W. Aten, *Die elektrolytische Trennung von Metallegierungen*. I. (Vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas 42. 337; C. 1923. III. 883.) Vf. leitet die Beziehung zwischen der Stromstärke, den Konz. der einzelnen Metalle u. der Konst. der Verb. ab. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 42. 750–55. 931–38. 1923. Amsterdam, Univ.) JOS.

#### Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

M. A. Rakusin, *Über eine neue kombinierte Fraktionierungsmethode der Proteine und deren Derivate*. Vf. unterwirft verschiedene Proteine u. Peptone der erschöpfenden Extraktion mit sd. 95% ig. A. u. prüft die Extrakte auf den Ausfall der Eiweißrkk. Die Extrakte von *Eialbumin, Gelatine, Hautpulver, Elastin, Nucleinsäure, NH<sub>4</sub>-Albuminat, Pepsin, Papain, Diastase, Trypsin, Pankreatin* geben die Rkk. von MOLISCH u. OSTROMYSSLENSKI, die von *Chondrin u. Blutfibrin* die Rkk. von MOLISCH u. PETTENKOFER, die von *Casein, Na-Caseinat, Legumin u. Na-Leguminat* nur die Rk. von MOLISCH, die von *Konglutin* die Rkk. von MOLISCH, PETTENKOFER u. OSTROMYSSLENSKI, die von *Hefe* nur die Rk. von OSTROMYSSLENSKI. Die Extrakte aus *Keratin* gaben keine der typ. Eiweißrkk. Was die Ausbeute an Extraktstoffen anbelangt, so gibt Vf. folgende Zahlen an: Aus *Eialbumin* 6,32%, aus *Gelatine* 1,46%, aus *Blutfibrin* 2,52%, aus *Pepsin* 87,46%, aus *Papain* 69,06%, aus *Hefe* 2,30%. Der alkoh. Extrakt gibt bei Behandlung mit  $Al(OH)_3$  oder Tierkohle die amphotereren Aminokörper an diese ab, während Kohlenhydrate in Lsg. bleiben. — Der alkoh. Extrakt aus *Pepsin-Fibrinpepton* gibt nur die folgenden 6 Farbenrkk.: Biuretrk., MILLON, ADAMKEWITSCH, OSTROMYSSLENSKI, MOLISCH u. PETTENKOFER, während der Extraktionsrückstand nur die LIEBERMANNsche u. die Xanthoproteinrkk. zeigt. Die Menge an Extraktstoffen betrug 60,69%. Die Fermentbehandlung bewirkt also eine beträchtliche Auflockerung des Eiweißmoleküls. — Der alkoh. Extrakt gibt in Berührung mit  $Al(OH)_3$  beim Aufbewahren bei Zimmertemp. (nicht Schütteln) nacheinander folgende Substanzen an das Adsorbens ab: Tyrosin (26,87%), den Biuretkomplex (15,79%), die Aminosäuren mit freier  $NH_2$ -Gruppe (19,6%), Tryptophan (29,01%). Adsorptionsdauer je 24 Stdn. Das letzte Filtrat gibt nur noch die Rkk. von MOLISCH u. PETTENKOFER, die auf Kohlenhydrate schließen lassen, u. spurenhaft die von ADAMKEWITSCH. — Aus der wss. Lsg. des in A. unl. Anteils des Peptons adsorbiert  $Al(OH)_3$  die gesamte organ. Substanz. (Biochem. Ztschr. 130. 432–41. 1922. Petersburg, Staatl. wissenschaftl. Inst.) OHLE.

Josef Minich, *Zur Bestimmung des Reststickstoffs im Blute*. Bei der Best. nach PREGL wurde die Enteiweißung mittels *Trichloressigsäure, Phosphormolybdänsäure, Uranacetat, Phosphorwolframsäure u. Metaphosphorsäure* untersucht. Ein gesetzmäßiger Zusammenhang zwischen der Menge des Fällungsmittels u. den Schwankungen des Rest-N wurde nicht beobachtet. Die größten Unterschiede zeigt



die Metaphosphorsäure, die beständigsten Werte u. die kleinste Schwankungsbreite die Trichloressigsäure. Neben der Natur des Fällungsmittels ist bei den Schwankungen des Wertes für den Rest-N auch die eigene Zus. des Blutes zu beachten. (Biochem. Ztschr. 142. 266—73. 1923. Budapest, Univ.) WOLFF.

Ludwig Petschacher, *Beitrag zur Bestimmung des Zuckers und Reststickstoffs in kleinen Blutmengen.* (Vgl. Biochem. Ztschr. 131. 116; C. 1923. II. 713.) An Stelle der Kolorimetrie wird die Titration nach den Bangschen Prinzipien gesetzt; entweißt wird nach FOLIN u. WU (Journ. Biol. Chem. 38. 81; C. 1920. IV. 459). (Biochem. Ztschr. 142. 370—76. 1923. Innsbruck, Univ.) WOLFF.

Ludwig Petschacher, *Über die Verteilung des Zuckers und Reststickstoffs auf Niederschlag und Filtrat nach der Entweißung.* (Vgl. vorst. Ref.) Infolge der Adsorption von gel. Substanzen durch feinverteilte feste Stoffe können in der Verteilung des zu bestimmenden Stoffes Änderungen eintreten, die zu Fehlerquellen führen. Der Fehler ist bei Glucosebest. — 0,001 bis 0,007, bei Best. des Rest-N — 1 bis 4 mg %, liegt also innerhalb der Fehlergrenzen der Methodik. Es wird aber tatsächlich vom Nd. eine geringe Menge der zu bestimmenden gel. Substanz adsorbiert. (Biochem. Ztschr. 142. 377—79. 1923. Innsbruck.) WOLFF.

Richard Prigge, *Die Fehler der Chlorbestimmung nach der Bangschen Mikromethode.* Zur Abmessung des Blutes schlägt Vf. statt der Torsionswaage eine Pipette von 0,2 ccm Inhalt mit Teilung in cmm vor. — Die Menge des Extraktalkohols sucht Vf. durch Verwendung möglichst weiter Reagensgläser (lichte Weite ca. 20 mm) u. geeignet zugeschnittener Löschblättchen (19 × 16 mm, unten rund geschnitten) einzuschränken. Bei Verarbeitung von 100 ccm Blut genügen dann für jede Extraktion je 5 ccm. Auch die zweite Alkoholportion muß 2—3 Stdn. mit dem blutgetränkten Blättchen in Berührung bleiben. Von der zur Titration verbrauchten Menge AgNO<sub>3</sub>-Lsg. genügt es, 0,04 ccm (statt 0,05) abzuziehen. (Biochem. Ztschr. 130. 442—47. 1922. Frankfurt a/M., Bürgerhospital.) OHLE.

Richard Prigge, *Die Fehler der Chlorbestimmung nach der Bangschen Mikromethode.* II. (I. vgl. vorst. Ref.) Eine einmalige Extraktion der mit Blut getränkten Filtrierpapierblättchen mit A. genügt nicht, um die gesamten Cl<sup>-</sup>-Ionen in Lsg. zu bringen. Durch nochmalige 3-std. Extraktion mit A. erhält man aber genaue Resultate, sofern man die zum Umschlag erforderliche Menge  $\frac{1}{100}$ -n. AgNO<sub>3</sub>-Lsg. vorher bestimmt hat u. in der Nähe des Umschlagpunktes nur mit Tropfen von 0,01 ccm titriert. (Biochem. Ztschr. 137. 484—88. 1923.) OHLE.

Herbert Schönfeld, *Zur Bangschen Mikromethode der Bestimmung der Chloride im Blut und Serum.* In Besprechung der Angaben von PRIGGE (vorvorst. Ref.) u. PETSCHACHER (Biochem. Ztschr. 131. 116; C. 1923. II. 713) kommt Vf. auf Grund seiner Erfahrungen zu dem Ergebnis, daß das Verf. von BANG bei genauer Einhaltung der Vorschriften für klin. u. biolog. Fragestellungen ausreichende Werte gibt. (Biochem. Ztschr. 134. 528—32. 1923. Freiburg i. B., Univ.) SPIEGEL.

Eric Ponder, *Die Messung des Hämolysegrades.* 1. Mitt. Das Prinzip der Methode besteht in folgendem: Eine Suspension roter Blutkörperchen ist opak, hämolysierte Zellen geben eine klare Lsg., hier wird also mehr Licht durchgelassen. Die passierende Lichtmenge wechselt also mit dem Grad der Hämolyse, d. h. mit der Zahl der hämolysierten Zellen. Die durch die Fl. passierende Lichtmenge kann mittels eines Radiometers bestimmt werden. Mittels dieser Methode wird der Hämolysegrad bei Anwendung verschiedener bekannter Hämolytica bestimmt (Saponin,  $\frac{1}{200}$ -n. NaOH, Na-Taurocholat) unter Berücksichtigung der Temp. (Proc. Royal Soc. London, Serie B 95. 382—406. 1923. Edinburgh, Univ.) WOLFF.

Wilhelm Berger und Ludwig Petschacher, *Vergleichende Untersuchungen zur Mikroeiweißanalyse des Blutserums.* 6 n. u. 57 patholog. Seren wurden parallel

untersucht nach der refraktometr.-viscosimetr. Methode von REISS u. ROHBER, der refraktometr. Mikromethode von ROBERTSON (Aussalzung mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ), sowie teilweise durch Aussalzung mit  $\text{MgSO}_4$  u. Mikrokjeldahlbest. Dem Vorzeichen nach ergaben sich gleichsinnige Resultate, der absol. Größe nach aber Unterschiede zwischen den physikal. u. den Aussalzungsmethoden, während letztere unter sich gut übereinstimmten. Die Reißsche Tabelle ergab meist bis um 1,5% zu hohe Werte, steigend mit zunehmendem Globulingehalt. Das Rohrsche Diagramm zeigte bei einem Teil der n. Seren Übereinstimmung mit den beiden anderen Methoden, bei patholog. Seren dagegen mit großer Regelmäßigkeit bis zu 43% überhöhte Globulinverhältniszahlen. Als Standard u. Kontrollmethode ist neben dem Mikrokjeldahl die Best. nach ROBERTSON zu empfehlen, vereinfacht durch Zusatzprisma. Viscosität u. Salzfallbarkeit des Blutserums in vivo können auseinandergehen, diese Beziehungen sind also komplizierter u. variabler, als früher angenommen wurde. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 38. 258—96. 1923. Innsbruck, Med. Klinik.) WOLFF.

**Baoul Wernicke**, *Anwendung der Elektrodialyse zur Bestimmung der Gesamtbasen des Blutserums und anderer Substanzen*. Die Elektrodialyse (mit Pt-Elektroden, Pergamentschlauch) gab quantitative Trennung, z. B. bei  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CaO}$ -Lsgg. Auch die Gesamtbasen des Pferdeserums (1—5 ccm) konnten sehr genau bestimmt werden. Man erhält so eine quantitative Abtrennung der Proteine, die sich in der zentralen Zelle niederschlagen; nach Trocknung bei 110—115° konnten sie genau gewogen werden: es fanden sich 10,7 g in 100 ccm. (C. r. soc. de biologie 89. 748—50. 1923. Buenos Aires, Med. Fak.) WOLFF.

**Kurt Käding**, *Vergleichende Acetonbestimmungen im Urin*. Vf. unterzieht die Methoden von FROMMER, ENGFELDT-CZONKA u. SCHALL einer vergleichenden Prüfung. Die letzte ist für quantitative Bestat. nicht geeignet. Die Methode von SCHARF (Med. Klinik 36. 1091; C. 1922. II. 675) bedarf noch einer genaueren Nachprüfung, dürfte aber für den prakt. Arzt die bequemste sein. (Biochem. Ztschr. 130. 448—57. 1922. Hamburg, Allgem. Krankenhaus Barmbeck.) OHLE.

**Wilhelm Stepp**, *Über die Bedeutung des Dimethylhydroresorcins für die Unterscheidung flüchtiger Aldehyde in Körperflüssigkeiten. Zugleich ein Beitrag zur Identifizierung des Formaldehyds im Harn nach Zufuhr von Urotropin*. Ein Patient mit sekundärer Schrumpfnieren schied im Stadium der Niereninsuffizienz nach Eingabe von Urotropin beträchtliche Mengen Formaldehyd mit dem Harn aus, zu dessen Abscheidung u. Identifizierung sich sein Kondensationsprod. mit Dimethyldihydroresorcin vom F. 187—188° vorzüglich eignet. (Biochem. Ztschr. 130. 578 bis 581. 1922. Gießen, Univ.) OHLE.

**Emile Luce**, *Die Untersuchung des neutralen Calciumphosphats*. Das nach Vorschrift des französis. Arzneibuches bereitete u. bei 100° getrocknete Tricalciumphosphat verliert bei Rotglut nur ca. 5% W. Die Handelsprodd. mit größerem Glühverlust enthalten zumeist Beimengungen von  $\text{Ca}_3\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , die allerdings unbedenklich sind. Der zulässige Wassergehalt des Präparates kann bis zu 8% festgesetzt werden; das Präparat soll außerdem weder an W., noch bei Behandlung mit Ammoncitratlsg. (0,50 g + 20 ccm Ammoncitratlsg. auf 1 Stde.) lösliche Bestandteile abgeben. (Ann. des Falsifications 16. 360—62. 1923.) MANZ.

**Jitsuichi Hagihara**, *Eine einfache und schnelle Methode zum Trocknen von Organen*. Die zu entwässernden Organe werden dreimal mit je 1 Gewichtsteil Aceton u. dann mit Ä. behandelt, worauf man Extrakt u. Trockenrückstand gesondert verarbeitet. (Ztschr. f. physiol. Ch. 131. 97—98. 1923. Berlin, Univ.) GU.

## H. Angewandte Chemie.

## IV. Wasser; Abwasser.

I. M. Kolthoff, *Über die colorimetrische Bestimmung der Wasserstoffionen-konzentration nach der Methode von Michaelis mit einfarbigen Indicatoren bei Benutzung anorganischer Vergleichslösungen.* Die von MICHAELIS verwandten Indicatoren werden als brauchbar angegeben. Für die Best. der  $[H^+]$  in Trink- u. Seewasser ist m-Nitrophenol besser durch andere Indicatoren zu ersetzen. Als Vergleichsflüssigkeiten empfiehlt Vt. bei Anwendung von  $\alpha$ -Dinitrophenol u. p-Nitrophenol eine Reihe von  $K_2CrO_4$ -Lsgg., bei Anwendung von  $\gamma$ -Dinitrophenol, m-Nitrophenol u. Salicylgel.  $K_2Cr_2O_7$ -Lsgg. (Pharm. Weekblad 60. 949—66. 1923. Utrecht.)

LEWIN.

J. W. Shipley und Ivan R. Mc Haffie, *Die Bestimmung der Grenzen der Wasserstoffionenkonzentration in wässriger Lösung von Kohlendioxyd, Calciumsulfat und Calciumcarbonat durch elektrometrische Titration.*  $Ca(OH)_2$  wurde elektrometr. mit  $H_2SO_4$  titriert, dabei erwies sich  $CaSO_4$  als neutrales Salz. Die Messung der  $[H^+]$  einer gesätt. wss. Lsg. von  $CaSO_4$  ergab eine geringe saure Hydrolyse, während bei veränderter Versuchsanordnung eine bas. Hydrolyse erreicht wurde, welche auf Red. von  $CaSO_4$  an der Pt-Elektrode zurückgeführt wird. — Wird durch eine gesätt. Lsg. von  $CaSO_4$ ,  $CO_2$  geleitet, so verhält sich die Lsg. bei der elektrometr. Titration ebenso, als ob kein  $CaSO_4$  zugegen wäre. 0,530 Volt entsprechen einem  $pH$ -Wert von 3,96 oder  $1,10 \cdot 10^{-4}$  g  $H^+$  pro Liter. Durch  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH wurde ein  $CO_2$ -Strom geleitet u. die Potentialdifferenz gegen die  $H_2$ -Elektrode gemessen. Nach 30 Min. war der Endpunkt für  $Na_2CO_3$ , nach 60 Min. der für  $NaHCO_3$  erreicht. Bei Titration mit  $Ca(OH)_2$  wurde nur der Endpunkt für  $CaCO_3$  erlangt. Auch bei den übrigen Erdalkalien war das Bicarbonat titrimetr. nicht festzustellen. Die übrigen Alkalien verhielten sich wie Na. Die Titration von  $Ca(OH)_2$  mit  $CO_2$  lieferte den  $pH$ -Wert 9,38. Ferner wurde  $CaCO_3$  mit  $H_2SO_4$  titriert, wobei  $CO_2$  durch Kochen aus der Lsg. entfernt wurde.  $CaCO_3$ ,  $CaSO_4$  u.  $CO_2$  wurden in wss. Lsg. in verschiedenen Verhältnissen gemischt, der  $pH$ -Wert schwankt zwischen den Grenzen 9,38 u. 3,96, dem entsprechen  $[H^+]$   $4,17 \cdot 10^{-10}$  u.  $1,10 \cdot 10^{-4}$  g  $H^+$  pro Liter. Ist die Lsg. mit den 3 Komponenten gesätt., so ist  $pH = 5,11$  u.  $[H^+] = 7,77 \cdot 10^{-6}$ . Die Ergebnisse werden auf Grundwasser, das mit  $CaSO_4$  u.  $CaCO_3$  in Berührung ist, angewandt. Sämtliche Meßdaten sind graph. dargestellt. (Journ. Soc. Chem. Ind. 42. T. 311—19. 1923. Winnipeg.)

JOSEPHY.

Richard G. Knowland, Boston, Mass., *Entfernung von Sauerstoff aus Wasser.* Man behandelt das W. unter Luftabschluß mit  $Fe(OH)_3$  im Überschuß, wobei dieses unter Aufnahme des im W. enthaltenen freien  $O_2$  in  $Fe(OH)_2$  übergeht. Letzteres wird durch Filtration entfernt. (A. P. 1470084 vom 20/8. 1919, ausg. 9/10. 1923.)

OELKER.

## V. Anorganische Industrie.

Arthur B. Ray, *Herstellung von aktiver Kohle.* Bei der Fabrikation von a-Kohle kommt es darauf an, ob sie zur Entfärbung oder Gasabsorption benutzt werden soll. Als Rohmaterialien werden Pflanzenkohlen, Tieftemp.-Koks, Ölkoks, Gaskoks u. dgl. verwendet. Je nach der bei der Herst. angew. Temp. ist das Gefüge der a-Kohlen sehr verschieden u. für die einzelnen Prozesse geeignet. Zum Imprägnieren werden benutzt: Oxyde, Carbonate, Sulfate von Alkalien, Oxyde, Carbonate, Chloride, Sulfate, Phosphate u. Acetate von Erdalkalien,  $SnCl_4$ ,  $MnO_2$ ,  $H_3PO_4$ ,  $H_2SO_4$ ,  $SeOCl_2$ . Die Verwendung der a-Kohle nach dem Chancyverf. wird

beschrieben. (Chem. Metallurg. Engineering 28. 977—82. 1923. Long Island City.)

FRANCKENSTEIN.

**E. R. Weaver**, *Erzeugung von Wasserstoff durch thermische Ölersetzung*. Nach dem Verf. der Berlin-Anhaltischen Maschinenbau-A.-G. (E. P. 2054/1914) wurden Verss. angestellt, durch thermische Zers. von Heizöl genügend reinen  $H_2$  für Luftschiffzwecke zu erzeugen. Nach diesem Verf. wird Wassergas in der Periode des Heißblasens zum Erhitzen eines mit Chamotte gefüllten Turmes verwandt u. sodann in letzterem Heizöl verdampft, dessen Dämpfe durch die Ziegel- u. durch die Koks-schicht des Wassergasgenerators geleitet werden. Beim nächsten Heißblasen wird die Zers.-Kohle beider Kammern verbrannt.  $CH_4$ , die wichtigste Verunreinigung des erzeugten  $H_2$ , ist schwer zersetzlich u. zwar direkt proportional der festen Heizoberfläche, die Zers.-Temp. liegt sehr hoch. Durch gute Verteilung der Sekundärluft im Generator wird hohe  $CO_2$ -Verbrennung bewirkt u. die so erreichte hohe Temp. im Chamotteturm ausgenutzt. Es wird über variierende Verss. berichtet, bei denen z. B. ein Gas von 96,3%  $H_2$ , 0,2%  $N_2$ , 2,3%  $CO$ , 1,2%  $CH_4$  hergestellt wurde. (Chem. Metallurg. Engineering 28. 764—68. 1923) KANTOROWICZ.

**Franz Burger**, *Möglichkeiten und Wege zur Verbesserung des Leistungsfaktors (os  $\varphi$ ) auf Kaliwerken*. Es werden die Möglichkeiten zur Verbesserung des Leistungsfaktors der elektrotechn. Anlagen unter besonderer Berücksichtigung der Betriebsverhältnisse der Kaliindustrie besprochen. (Kali 16. 125—32. 1923. Hildesheim.)

MANZ.

**Carl Still**, Recklinghausen, *Gewinnung von Ammoniak aus Kohledestillationsprodukten*. (E. P. 147736 vom 8/7. 1920, ausg. 15/12. 1921. D. Prior. 3/12. 1915. — C. 1917. II. 666.)

KAUSCH.

**Soc. Chimique de la Grande-Paroisse, Azote et Produits Chimiques, Paris**, *Katalysatorrohre zur Ammoniak-synthese*. (E. P. 177777 vom 21/3. 1922, Auszug veröff. 24/5 1922 Prior. 31/3. 1921. — C. 1923. II. 233 [F. P. 543222])

KAUSCH.

**Société Centrale des Industries de l'Air Liquide et de l'Azote, Paris**, *Entfernung der Verunreinigungen aus für die Ammoniak-synthese bestimmten Gasgemischen unter Überdruck*. Man läßt die Gemische aus  $H_2$  u.  $N_2$  unter dem Überdruck, der bei der  $NH_3$ -Synthese angewendet wird, über eine Fe enthaltende Kontaksubstanz in der Hitze strömen. (Schwz. P. 100475 vom 3/3. 1922, ausg. 1/8. 1923. F. Prior 25/3. 1921.)

KAUSCH.

**B. Lessing**, London, *Ammonsulfat*. Die Krystallpaste aus dem Sättiger wird in einem geschlossenen Riesekessel, der nicht über die Temp. der Krystalle erhitzt ist, eingebracht. (E. P. 178048 vom 6/10. 1921, ausg. 4/5. 1922)

KAUSCH.

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln a. Rh., Kieselsäuregel**. In bekannter Weise hergestelltes  $SiO_2$ -Gel wird von dem größten Teil seines W. durch Abpressen befreit u. getrocknet. (E. P. 205081 vom 2/10. 1923, Auszug veröff. 28/11. 1923. Prior. 4/10. 1922.)

KAUSCH.

**Compagnie Française pour l'Exploitation des Procédés Thomson-Houston, Frankreich**, *Gewinnung von Bor und dessen Verwendung zur Reinigung von Kupfer*. (F. P. 561724 vom 21/7. 1921, ausg. 26/10. 1923. — C. 1923. IV. 107 [British Thomson-Houston Co., Ltd.]

KÜHLING.

**Compagnie Française de Charbons pour l'Électricité, Frankreich**, *Graphit*. Man zerkleinert den natürl. Graphit in Ggw. eines Bindemittels u. kocht ihn sodann bei wenigstens 600°. (F. P. 561941 vom 8/2. 1923, ausg. 30/10. 1923.)

KAU.

**E. G. R. Angel**, Hudiksvall, Schweden, *Kochsalz*. Die Verdampfung der elektrolyt. aus  $NaCl$ -Lsgg. erhaltenen Laugen wird bei Erreichung der D. von 1,25 bis 1,3 unterbrochen, die groben Krystalle abgetrennt u. gewaschen. Dann setzt man das Eindampfen fort, bis sich feine Krystalle ausscheiden. Diese werden zu

frischer einzudampfender Lsg. hinzugegeben usw. (E. P. 205103 vom 6/10. 1923, Auszug veröff. 28/11. 1923. Prior. 6/10. 1922.) KAUSCH.

T. P. Hilditch, Grappenhall, Chesire, H. J. Wheaton und J. Crosfield & Sons, Ltd, Warrington, Lancashire, *Basenaustauschende Verbindungen*. 20 bis 30 Teile SiO<sub>2</sub> auf 1 Teil Alkali enthaltende Verbb. werden hergestellt, indem man eine Alkalisilicatlg. (mit wenigstens 3,3 Teilen SiO<sub>2</sub> auf 1 Teil Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) mit Lsgg. von Alkali- (auch Ammonium-) chloraten, -phosphaten, -nitrat, -sulfat oder -chloriden behandelt. (E. P. 203158 vom 14/8. 1922, ausg. 20/9. 1923.) KAUSCH.

Edward Thorndike Ladd und Eben Childs Speiden, übert. an: Isco Chemical Company, Inc., Niagara Falls, New York, *Chlorkalk*. Gelöschter Kalk wird nach dem Trennen von Steinen usw. durch Sieben in die gröberen u. feineren Teile getrennt u. dann getrennt mit Cl<sub>2</sub> behandelt. Der hierbei aus den gröberen Anteilen erhaltene Chlorkalk ist wirksamer, als wenn die Einw. des Cl<sub>2</sub> in Ggw. der feinen Anteile erfolgt. (A. P. 1421503 vom 5/3. 1921, ausg. 4/7. 1922.) FRANZ.

Maxime Antoine Minot, Frankreich, *Bariumchlorid*. Man fällt BaCl<sub>2</sub> aus seinen Lsgg. (29–30° Bé.) mit gewöhnl. HCl (21° Bé.). (F. P. 561734 vom 22/12. 1922, ausg. 26/10. 1923.) KAUSCH.

B. Monteruidi, Mailand, *Magnesia*. Rohe MgO (geglühter Magnesit, Brucit oder Dolomit) Mg(OH)<sub>2</sub>, ein l. Mg-Salz oder ein solches enthaltendes Mineral wird mit W. u. einem NH<sub>4</sub>-Salz ([NH<sub>4</sub>]<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>Cl) behandelt. (E. P. 205078 vom 2/10. 1923, Auszug veröff. 28/11. 1923. Prior. 3/10. 1922.) KAUSCH.

A. J. B. Jouve, A. Helbronner und Soc. Hydro-Electrique & Métallurgique du Palais, Paris, *Elektrolyse*. Alkalichromate u. -Dichromate werden unter Verwendung von in Brikettform gebracht Mineralchromit als Anode durch Gleichstrom hoher Dichte elektrolysiert. (E. P. 204290 vom 17/3. 1922, ausg. 18/10. 1923. Zusatz zu E. P. 177174; C. 1922. IV. 132.) KAUSCH.

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Chromoxyd, Chromsalze, Chromate und Bariumchlorid*. Chromeisenerz wird in Ferrochrom auf bekannte Weise übergeführt, letzteres in HCl gel. u. das Cr als Cr(OH)<sub>3</sub> durch CaCO<sub>3</sub> oder BaCO<sub>3</sub> gefällt. Aus dem Nd. werden Alkalichromate oder Chromsalze erzeugt; aus dem Filtrat BaCl<sub>2</sub> gewonnen. (E. P. 204886 vom 22/9. 1922, ausg. 28/11. 1923.) KAUSCH.

Buss, Aktiengesellschaft, Basel, *Wasserfreies Chlorzinn*. (Schwz. P. 100702 vom 4/8. 1922, ausg. 16/8. 1923. — C. 1923. IV. 821.) KAUSCH.

Jean Joseph Etienne Douzal, Frankreich, *Künstliche Edelsteine*. Die Grundstoffe, künstlicher Korund u. dgl., werden zweckmäßig an der Stelle ihrer größten Ausdehnung, zerschnitten u. die Schnittfläche mit einer festen oder fl. Schicht einer M., wie Glimmer o. dgl., bedeckt, welche das Licht total u. gegebenenfalls in der Farbe reflektiert, welche der nachzuahmende Edelstein besitzt. Es können auch mehrere solcher Schichten auf der Schnittfläche angebracht werden, welche das Licht nach verschiedenen Seiten reflektieren. Die Schnittflächen können auch gekrümmt verlaufen. Nach Einschaltung der reflektierenden Schichten werden die Schnittstücke wieder vereinigt. (F. P. 560188 vom 25/3. 1922, ausg. 29/9. 1923.) KÜ.

## VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

Pierre Brémond, *Über die Beständigkeit der Ionenfärbung in den Farbstoffen oder den bei hoher Temperatur erhaltenen keramischen Farben*. Vf. verweist auf die auffällige Übereinstimmung der bei keram. hochfeuerfesten Farben erhaltenen Farbtöne mit der Färbung des entsprechenden, nur in einem kleinen Temperaturintervall beständigen hydratisierten Metallions (Cr, Cu, Co). (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1219—20. 1923.) MANZ.

H. H. Sortwell, *Die Wirkung verschieden starken Feuerns auf die physikalischen Eigenschaften von Porzellanmassen*. Auf Anregung der Forschungskommission der United States Potteries Association wurden die Porosität, Bruch-, Druck- u. Stoßfestigkeit der in verschiedenen Werken gebrauchten Geschirrmassen nach Feuern auf die in den Industrieöfen in Frage kommenden Höchstdurchschnitts- u. mittleren Temp. sowohl in den bezgl. Stellen der Industrieöfen wie in Laboratoriumsofen untersucht. Die in ausführlicher Tabelle u. Diagrammen gezeigten Ergebnisse weisen nach, daß für jede Masse eine günstigste Temp. besteht, die im allgemeinen für niedrigste Porosität u. höchste Festigkeit übereinstimmt. Die Bruchfestigkeit bei den verschiedenen Massen schwankt zwischen 4975 Pfd. u. 9444 pro Quadratzoll. In einem Falle war durch Überfeuerung ein Abfall der Festigkeit um 2000 Pfd. festzustellen. Die Maximaldruckfestigkeit der verschiedenen Massen betrug 31000—69000 Pfd. pro Quadratzoll. Die Massen mit höchster u. niedrigster Bruchfestigkeit zeigten auch die höchste u. niedrigste Druckfestigkeit. Auch das Verhalten bezgl. Stoßfestigkeit zeigt dieselbe Tendenz. Immerhin finden im Einzelnen erhebliche Abweichungen der verschiedenen Festigkeiten statt. (Journ. Amer. Ceram. Soc. 6. 915—36. 1923.) MARCKWALD.

Robert Twells jr., *Prüfung einiger Kapseltone und Massen*. Eine Reihe von Verss. mit verschiedenen Tönen zur Herst. von Kapseln, die sowohl auf ihre Festigkeit im ungebrannten Zustand wie als fertige Kapseln, auf ihre Empfindlichkeit gegen Temperaturveränderung durch Laboratoriumsverss. u. im Fabriksgebrauch geprüft wurden. (Journ. Amer. Ceram. Soc. 6. 949—57. 1923. Highland Park [Mich.]) MARCKWALD.

B. M. O'Harra und W. J. Darby, *Die Zerstörung feuerfester Steine durch Kohlenoxyd*. Es wird nachgewiesen, daß die Zerstörung feuerfester Steine, wie sie sich besonders bei Kondensationsanlagen für Zinkdestat. mit elektr. Betrieb merklich macht, auf der Zers. des CO durch Eisenflocken nach der Formel  $\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$  beruht. Der sich an den Eisenflocken ablagernde C zersprengt die Masse der Steine u. kann zum völligen Zerfall führen, wie durch Verss. mit verschiedenen Steinsorten nachgewiesen wird. Die Zerstörung findet am stärksten bei 550°, unbedeutend über 750—800° statt. Nur wo Eisenoxyd in reduzierbarer Form vorhanden ist, zeigt sich der Übelstand, daher zerfallen besonders gewöhnliche Schamotteziegel u. Magnesitziegel; eisenfreie Schamotte-, Silica-, Carborund- u. Chromziegel werden nicht oder ganz unbedeutend angegriffen. Für die Vorlagen von Zinkdestat. kommen hiernach in erster Reihe eisenfreie Schamotte- u. Silicaziegel in Frage. (Journ. Amer. Ceram. Soc. 6. 904—14. 1923.) MARCKWALD.

E. N. Mc. Gee, *Silicamörtel*, die Bestandteile des Silicamörtels nach Zus. u. Körnung der Bestandteile: Schamotte u. Ton bzw. Quarz u. Ton sowie die Auswirkung hierbei vorkommender Variationen bezüglich Feuerfestigkeit u. mechan. Bindekraft wird an Hand durch Tabellen u. Abbildungen belegter Versuchsreihen dargestellt. (Journ. Amer. Ceram. Soc. 6. 896—903. Syracuse [New York], Semet Solway Company.) MARCKWALD.

Pierre Marius Terrin, Frankreich, *Bleifreie Glasuren für keramische Erzeugnisse*. 110 Teile Feldspat, 50 Teile Borax. 25 Teile Borsäure, 8 Teile Sand u. 25 Teile Kreide werden fein gepulvert, innig gemischt, gefrittet, in W. abgeschreckt, gepulvert, durch Seidengaze gesiebt u. mit etwas Algenschleim vermischt. (F. P. 560399 vom 27/12. 1922, ausg. 3/10. 1923.) KÜHLING.

Pittsburgh Plate Glass Company, V. St. A., *Glasherstellung*. (F. P. 561157 vom 18/1. 1923, ausg. 17/10. 1923. A. Prior. 23/1. 1922. — C. 1923. II. 1108 [F. GELSTHARP].) KÜHLING.

Alexandre Bigot, Frankreich, *Künstliche Gläser*. Metallurg. oder andere bei

techn. Verf. abfallende Schlacken, welche in ihrer Zus. bekannten künstlichen Gläsern gleichen oder ähneln, werden entweder in dem fl. Zustand, in dem sie sich unmittelbar nach ihrer Entstehung befinden, oder nach erneutem Schmelzen geblasen oder in Formen geleitet u. nach dem Erstarren auf eine unterhalb ihres F. liegende Temp. erhitzt. Geeignet ist z. B. eine bei der Aufarbeitung Cu-haltiger Abfälle entfallende Schlacke, welche 38,5 Teile SiO<sub>2</sub>, 13,6 Teile Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 18,7 Teile CaO, MgO, 17,2 Teile Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 9,65 Teile ZnO u. 1,15 Teile CuO enthält. (F. P. 560247 vom 22/12. 1922, ausg. 1/10. 1923.) KÜHLING.

**Corning Glass Works, Corning, V. St. A., Glas.** Um die Temperaturbeständigkeit von Gläsern über den Grad zu steigern, den man durch das übliche Nacherhitzen erreicht, werden sie auf Temp. erhitzt, welche höher als die üblichen Nacherhitzungstemp. sind, u. dann mittels k. Gasströme rasch abgekühlt. Zu diesem Zweck werden die auf die erforderlichen Temp. erhitzten Gläser auf einem Träger angeordnet, der sich zwischen 2 Röhren befindet, u. durch diese auf die obere u. untere Fläche unter hohem Druck stehende Ströme von k. Luft oder anderen Gasen geblasen. (Schwz. P. 100429 vom 20/2. 1922, ausg. 1/8. 1923.) KÜ.

**Westinghouse Lamp Company, Bloomfield, V. St. A., Glas.** (Schwz. P. 100864 vom 19/9. 1921, ausg. 16/8. 1923. A. Prior. 16/10. 1920. — C. 1922. II. 253 [A. H. COMPTON]) KÜHLING.

**Jean Narcisse Broca, Frankreich, Mittel gegen das Beschlagen von Glasescheiden,** bestehend aus einem Gemisch von 30 g Steinsalz u. 970 g filtriertem W. (F. P. 561195 vom 19/1. 1923, ausg. 17/10. 1923.) KAUSCH.

**Frank Harword Riddle, Detroit, Mich, Porzellan.** (E. P. 177553 vom 23. 9. 1920, ausg. 27/4. 1922 — C. 1921. IV. 1208) KAUSCH.

**The Osmose Company Limited, John Lomerville Highfield und Dudley Northall-Lauric, London, Gewinnung und Konzentrierung von Ton.** Eine Suspension aus einem 20% Ton enthaltenden Elektrolyten läßt man in Behältern absetzen, indem man einen Teil der Suspension in Bewegung hält. Dann läßt man die über der pastenförmigen M. stehende Fl. abfließen; erstere wird auf Trocknungsflächen aufgebracht. (E. P. 176549 vom 21/12. 1920, ausg. 6/4. 1922.) KAUSCH

**Samuel Fantoni, Frankreich, Tonwaren.** Um Tonwaren von erhöhter Festigkeit zu erhalten, welche gegebenenfalls porzellanartige Eigenschaften besitzen, wird dem Töpferton ein Gemisch der Silicate des Mg, Al u. Ca, von Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. SiO<sub>2</sub>, z. B. 85,5% Mg-Silicat, 10,12% Al-Silicat, 1,57% Ca-Silicat, 0,34% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. 0,1% SiO<sub>2</sub> zugefügt. (F. P. 561021 vom 6/1. 1923, ausg. 15/10. 1923.) KÜHLING.

**Henri Kontzler, Frankreich, Zement.** Schlacke wird mit weniger als 10% Klinker o. dgl. u. mehr als 10% rohem oder gebranntem Gips, z. B. im Verhältnis von 78% Schlacke, 7% Klinker u. 15% Gips in feinst gemahlenem Zustand gemischt. (F. P. 560372 vom 26/12. 1922, ausg. 3/10. 1923.) KÜHLING.

**Hubert Loescher, Belgien, Zement.** Zur unmittelbaren Gewinnung von MM., welche nach Zerkleinerung Zement liefern, beim Hochofenverf., werden der Beschickung solche Mengen Al-haltiger Stoffe, wie Schiefer, Bauxit u. dgl. zugefügt, daß die entstehende Schlacke die Zus. der üblichen Zemente besitzt. In den Zusätzen vorhandenes Fe geht in die Fe-Schmelze über. Das Erzeugnis wird fein gemahlen u. gegebenenfalls mit Portlandzement, hydraul. CaO o. dgl. gemischt. Man kann auch in der Weise verfahren, daß man die beim Hochofenverf. üblicher Art entfallende Schlacke zerkleinert, mit den zur B. von MM. zementartiger Zus. erforderlichen Zusätzen u. Kokspulver vermischt, gegebenenfalls brikkettiert, im Drehrohrofen sintert u. dann mahlt. (F. P. 561064 vom 15/1. 1923, ausg. 16/10. 1923. Blg. Prior. 5/1. 1923.) KÜHLING.

**Hubert Loescher, Belgien, Zement und hydraulische Kalke.** Um freies CaO, welches in Zementen u. hydraul. Kalken meist in geringen Mengen vorhanden ist,

unschädlich zu machen, werden die Stoffe entweder in zerkleinertem Zustande mit feuchten Schlacken, Puzzolan, Traß oder anderen feuchten, SiO<sub>2</sub>, CaO u. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enthaltenden Stoffen innig gemischt u. die Mischungen nach einiger Zeit getrocknet u. gemahlen, oder mit oder ohne Zusatz der genannten Stoffe unter Druck mit Dampf behandelt u. dann gemahlen, oder für sich hoch erhitzt, dann mit den erwähnten feuchten Zusätzen innig gemischt, getrocknet u. gemahlen. Zwecks Erleichterung des Mahlens können die MM. mit erhitzter Schlacke, Puzzolan o. dgl. vermischet werden. (F. P. 561495 vom 27/1. 1923, ausg. 23/10. 1923.) KÜHLING.

**Elektrizitätswerk Lonza**, Basel, *Portlandzementartiges hydraulisches Bindemittel*. Eine Mischung von Ton u. natürlichem CaSO<sub>4</sub> wird im Lichtbogenofen niedergeschmolzen; das entweichende SO<sub>2</sub> wird als Nebenerzeugnis aufgefangen u. verwertet. (Schwz P. 100123 vom 11/1. 1923, ausg. 2/7. 1923.) KÜHLING.

**Conrad Decking**, Hohenbuchen b. Mölln, *Bauelemente*. (Schwz. P. 100659 vom 31/5. 1922, ausg. 1/8. 1923. — C. 1923. IV. 823.) KÜHLING.

**J. Pearlman**, Glasgow, *Überzugsmassen*. Für Steine erhält man Überzugstoffe, indem man 4 Teile einer pastenförmigen Mischung von weichem Ton u. W., 1 Teil fl. Leim, Dextrin oder eines anderen Klebstoffes, 8 Teile Kaolinpulver, 1/2 Teil eines Desinfektionsmittels (Carbolsäure oder Naphthalin) u. W. zu einer Fl. oder Paste mischt. Diese Massen können z. B. durch Zusatz von Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gefärbt werden. (E. P. 204580 vom 15/11. 1922, ausg. 25/10. 1923.) KAUSCH.

**Oskar Schmidt und Max Hähnle**, Deutschland, *Hydraulisches Bindemittel und künstliche Steine*. Schlacken bituminöser Schiefer werden mit gebranntem Kalkmergel, Portlandzement oder vorzugsweise gekörnter Hochofenschlacke gemischt, gegebenenfalls unter Zusatz von etwas SO<sub>2</sub> u. gepulvert. Man kann auch eine Mischung von Schlacken bituminöser Schiefer u. Kalkmergel glühen, pulvern u. dann mit gekörnter Hochofenschlacke u. gegebenenfalls SO<sub>2</sub> vermischen. Zwecks Herst. künstlicher Steine werden die Schieferschlacken gesiebt, die größeren Anteile mit k. oder h. W. oder mit Dampf befeuchtet u. mit einem Bindemittel vereinigt, das aus den gepulverten feineren Anteilen hergestellt ist. (F. P. 561231 vom 20/1. 1923, ausg. 18/10. 1923.) KÜHLING.

### VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

**John Albert Newton Friend**, *Die Korrosion des Eisens in Wasser und in neutralen Salzlösungen*. Korrosionsverss. mit Fe, welches ganz in W. oder eine Salzlsg. eingetaucht ist, sind oft bei scheinbar gleichen Versuchsbedingungen nicht reproduzierbar. Vf hat schon früher (Carnegie Memoir, Iron and Steel Inst. 11. 1922. 118) die Vermutung ausgesprochen, daß der wechselnde Feuchtigkeitsgehalt der Luft die Ursache der Nichtreproduzierbarkeit ist. ADENEY u. Mitarbeiter (Sci. Proc. Roy. Dublin Soc. 17. 19 [1922]) fanden, daß trockene Gase von W. doppelt so schnell absorbiert werden wie mit Feuchtigkeit gesätt. Gase. Durch Verdunstung des W. im trockenen Gase wird die mit Gas gesätt. Oberflächenschicht des W. abgekühlt u. sinkt zu Boden, wodurch eine Zirkulation des W. u. schnellere Absorption der Luft hervorgerufen wird. Die Korrosion des Fe hängt ab von der Menge des gel. O<sub>2</sub>. Verss. des Vf. ergaben, daß die Gewichtsabnahme des Fe in W., über welches trockene Luft geleitet wurde, doppelt so groß war als in W., über welches mit Feuchtigkeit gesätt. Luft geleitet wurde. — Die Gleichung  $C_m = \beta_m R_m$ , wo  $m$  die Konz. einer Salzlsg.,  $C$  die relative Korrosion, ausgedrückt in % der Korrosion in dest. W.,  $\beta$  die Löslichkeit des O<sub>2</sub> in der Salzlsg. u.  $R$  die gel. Menge des O<sub>2</sub> ist, wurde durch Korrosionsverss. mit weichem Stahl in NaCl-Lsgg. geprüft. Die Beobachtungen stimmten mit der Berechnung befriedigend überein. (Journ. Chem. Soc. London 123. 2996–99. 1923. Birmingham, Municipal Techn. School.) SAHMEN.



**Guy D. Bengough, R. May und Ruth Pirret**, *Die Ursachen der schnellen Korrosion von Kondensatorrohren*. Vf. bespricht die Zus. der für Kondensatorrohre gebräuchlichen Legierungen. Großer Wert ist auf die Anfertigung derselben u. besonders auf genaue Innehaltung der Temp. unter Berücksichtigung der F. von Cu u. Zn zu legen. Beträgt die Gießtemp. unter 1000°, dann werden die Rohre porös, fleckig, schwammig u. lassen sich auf der Ziehbank nicht verarbeiten. Ferner sind größere Mengen von Verunreinigen durch andere Metalle wie Ni, Mn, Bi, StAs schädlich, der Gesamtgehalt darf 1% nicht übersteigen. Von großem Einfluß ist das W., da sich besonders bei stark chlorhalt. W. Salze auf den Rohren ablagern, die meist schädlich, seltener günstig wirken. Man entfernt diese elektrolyt. durch Einhängen von Fe, Zn, Al-Legierungen u. dgl. Sehr schädlich ist die in W. enthaltene Luft. Temp.-Schwankungen vergrößern bei bestimmten Legierungen z. B. Cu-Ni 80:20, die Korrosionsfähigkeit. Je höher die Geschwindigkeit des W. über 7,5 m liegt, je größer ist die Korrosion. Der elektrolyt. Schutz wirkt meist nur an den Enden der Rohre. (Engineering 116. 572—76. 1923.) FRANCKENSTEIN.

**Eureka Metallurgical Company**, V. St. A., *Schaumswimmverfahren*. (F. P. 561595 vom 30/1. 1923, ausg. 24/10. 1923. A. Prior. 4/3. 1922. — C. 1923. II. 1112 [CHARLES M. NOKES].) KÜHLING.

**Ronald Wild und B. D. Wild**, England, *Ferrochrom*. (F. P. 561679 vom 1/2. 1923, ausg. 26/10. 1923. E. Prior. 16/2. 1922. — C. 1923 IV. 877 [R. WILD u. A. H. WILD].) KÜHLING.

**James Aston**, Pittsburgh, übert. an: **A. M. Byers Company**, Pittsburgh, Pa., *Herstellung von Schmiedeeisen*. Man gießt das bei einem Stahlerzeugungsprozeß erhaltene geschmolzene Prod. in geschmolzene Schlacke, granuliert es darin u. hält dabei eine Temp. ein, welche unter dem F. des Metalles liegt. (A. P. 1469373 vom 8/6. 1921, ausg. 2/10. 1923.) OELKER.

**Felix Eugene Falvet**, Paris, *Herstellung von Werkzeugen aus Schnellstahl*. Abfälle von Schnellstahl werden in einem geschlossenen Graphittiegel auf Rotglut erhitzt, dann nach Öffnung des Tiegels mit Kaliumferrocyanid versetzt, durch Steigerung der Temp. geschmolzen u. schließlich in die gewünschte Form gegossen. (A. P. 1471252 vom 17/11. 1920, ausg. 16/10. 1923.) OELKER.

**Charles R. Kuzell**, Clarkdale, Ariz., *Herstellung von Eisen und Stahl aus Schmelzschlacken*. Man unterwirft die geschmolzene Schlacke der Einw. eines mit einem pulverförmigen, kohlenstoffhaltigen Heizmittel beladenen Gebläsewindes, den man direkt in das Schmelzbad bei Ggw. eines das letztere durchdringenden Flußmittels einleitet, während gleichzeitig zur Unterstützung des Prozesses ein Gebläsewind über das Schmelzbad geleitet wird. (A. P. 1471270 vom 15/8. 1921, ausg. 16/10. 1923.) OELKER.

**Heinrich Koppers**, Essen - Ruhr, übert. an: **The Koppers Development Corporation**, Pittsburgh, Pa., *Entschwefeln von Eisen und Stahl*. Um große Mengen von Fe u. Stahl zu entschwefeln, bedeckt man die Schmelze, nachdem man diese in üblicher Weise von P, Mn, Si u. dgl. befreit u. die dabei resultierende Schlacke entfernt hat, mit einer neuen, dicken, hochbas. Schlacke, in die eine besonders präparierte Kohle von annähernd gleichem spezif. Gew. eingetaucht wird. Der S wird hierbei von dem Ca der Schlacke gebunden, während gleichzeitig die letzten Spuren von O in CO übergeführt u. so entfernt werden. (A. P. 1471401 vom 8/7. 1921, ausg. 23/10. 1923.) OELKER.

**Wesley G. Nichols**, übert. an: **American Manganese Steel Company**, Chicago, Ill., *Hitzebehandlung von Manganstahl*. (Can. P. 230537 vom 13/5. 1922, ausg. 24/4. 1923. — C. 1922. IV. 1033.) OELKER.

**George W. Mullen**, Elmhurst, übert. an: **Howard Berkey Bishop**, New York, *Gewinnung von Zinn und Antimon*. Man behandelt Mischungen, welche jene Metalle enthalten, mit einem sulfatisierendem Material, z. B. den Rückständen der Salpetersäurefabrikation, u. einem Reduktionsmittel, wodurch die Metalle in die entsprechenden Sulfide übergeführt werden, digeriert das Prod. mit W., um die l. Sulfide von den unl. zu trennen, entfernt die letzteren, verwandelt die ersteren in Oxyde u. gewinnt daraus die Metalle durch Schmelzen mit einem Reduktionsmittel. (Can. P. 230585 vom 19/1. 1922, ausg. 24/4. 1923) OELKER.

**André Geyer**, Frankreich, *Aluminiumlegierungen*. (F. P. 560992 vom 30/12. 1921, ausg. 13/10. 1923. — C. 1923. II. 1026.) KÜHLING.

**Aluminium Company of America**, V. St. A., *Legierungen*. (F. P. 561448 vom 26/1. 1923, ausg. 22/10. 1923. A. Prior. 18/3. 1922. — C. 1923. IV. 327 [JUNIOR D. EDWARDS].) KÜHLING.

**F. Winzenried**, Bern, und **Rud. Timeus**, Rorschach (Schweiz), *Erhöhung der Festigkeit, Dehnung und Härte von Zinklegierungen, insbesondere für Sandguß*. Den Zn-Legierungen wird ein Mischmetall, d. h. ein aus Metallen verschiedener Metallgruppen zusammengesetztes Gemenge, beigefügt. Z. B. setzt man einer Zn-Al-Legierung vorteilhaft ein aus Schwermetallen, wie Ni, Fe, Cr etc. zusammengeschmolzenes Mischmetall zu, dem auch Erdmetalle, wie Mg, beigemischt sein können. Nachdem sich die Zn-Legierung mit diesem Mischmetall legiert hat, gießt man sie bei einer zwischen 600 u. 1000° liegenden Gießtemp. in eine Sandgußform u. erhitzt dann das der Form entnommene Gußstück während 2—3 Stdn. auf 300—350°. — Eine derartig behandelte Zn-Al-Legierung weist den bisher bekannten entsprechenden Legierungen gegenüber eine um 80—100% erhöhte Festigkeit auf. (Schwz. P. 100236 vom 4/3. 1922, ausg. 1/9. 1923.) OELKER.

**Hubert A. Myers**, Toledo, übert. an: **The Hubert A. Myers Company**, Toledo, Ohio, *Herstellung von weichem Eisenguß*. Man gießt das Fe in h. Formen, entfernt die Gußstücke aus der Form, bevor die Temp. genügend weit gesunken ist, um die Auflösung des C in dem Metall zu verhindern, u. hält sie dann auf einer Temp., welche höher ist als diejenige, bei welcher sich der C mit dem Fe verbindet, u. zwar so lange, bis der gesamte C aus der Lsg. befreit ist. Danach kühlt man die Gußstücke allmählich ab. (A. P. 1471190 vom 23/9. 1921, ausg. 16/10. 1923.) OELKER.

**Artur Grönqvist**, Dänemark, *Zementieren von Stahl u. Eisen*. Der in üblicher Weise vorbehandelte Stahl, bezw. Fe wird in einer auf 80—100° vorgewärmten Sulfidlauge gehärtet, welcher auf je 8 Teile zugesetzt sind: 3 Teile Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, 0,5 Teile Fe(CN)<sub>6</sub>K<sub>4</sub>, 0,5 Teile Fe(CN)<sub>6</sub>K<sub>4</sub>, 0,5 Teile NaOH u. 6—8 Teile W. In dieser läßt man das Metall auf 300° abkühlen, wobei sich eine dicke Salzkruste bildet, glüht dann wieder, wobei die Salze sich nach u. nach verflüchtigen, u. härtet schließlich in Öl, W. o. dgl. (F. P. 560289 vom 9/12. 1922, ausg. 2/10. 1923.) KÜHLING.

**Jules Simon**, Frankreich, *Quarzformen für Metallgüsse*. Quarz wird bis zum Erweichen erhitzt u. aus ihm je eine äußere u. innere Hälfte der Formen gebildet, in welche das fl. Metall gegossen werden soll. Die Hälften werden dann in geeigneter Weise zusammengefügt, der Guß ausgeführt u. nach dem Erstarren des Metalls die Formstücke entfernt. (F. P. 561036 vom 11/1. 1923, ausg. 15/10. 1923.) KÜHLING.

**Chemische Fabriken Worms, A.-G.**, Frankfurt a. M., *Bindemittel für den Formsand für Gußkernstücke*. (Os. P. 92131 vom 2/5. 1919, ausg. 10/4. 1923. D. Prior. 18/13. 1916. — C. 1921. II. 358.) OELKER.

**Chemische Fabriken Worms A.-G.**, Frankfurt a. M., *Bindemittel für den*

*Formsand für Gußkernstücke.* (Oe. P. 92132 vom 4/12. 1920, ausg. 10/4. 1923. D. Prior. 31/3. 1919. — C. 1922. II. 805.) OELKER.

**Georges Antony Meker** Frankreich, *Aluminiumüberzüge auf Metallen.* Das zu überziehende Metall wird als Kathode in einem Bade eines geschmolzenen Elektrolyten verwendet, der während der Elektrolyse Al auf der Kathode absetzt. Geeignet ist z. B. eine geschmolzene Mischung von Kryolith u. einem Alkalichlorid. Als Anode dient Al in festem oder geschmolzenem Zustand. (F. P. 560689 vom 4/1. 1923, ausg. 9/10. 1923.) KÜHLING.

**Emanuel Kardos**, Newark, N. J., *Entzinnen von Zinnabfällen u. dgl.* Die Abfälle werden als Anode der Einw. eines alkal. Bades ausgesetzt u. zwar in Ggw. eines Materials, das sich zum Sn elektronegativer verhält, u. eines Oxydationsmittels. (A. P. 1471469 vom 14/4. 1920, ausg. 23/10. 1923.) OELKER.

**Anton Weithaler**, Deutschland, *Emaillieren.* Zement, der zum Emaillieren beliebiger Gegenstände gebraucht werden soll, wird durch Windsichtung, mittels der Kolloidmühle oder mittels gallertartiger SiO<sub>2</sub>, Casein, ölsaurer Salze, gereinigtem Cr(OH)<sub>3</sub> o. dgl. in kolloiden Zustand gebracht. (F. P. 560287 vom 5/12. 1922, ausg. 2/10. 1923, D. Prior. 6/12. 1921.) KÜHLING.

## X. Farben; Färberei; Druckerei.

**Jean Piccard**, *Der Einfluß von Oxalsäure auf die Bildung von Anilinschwarz.* Vf. hat gefunden, daß durch Zusatz von Oxalsäure die Oxydation des Anilins zu Anilinschwarz ganz erheblich beschleunigt wird. Der Grund für diese Wrkg. ist noch nicht feststellbar gewesen, entweder beruht der Vorgang auf wirklicher Katalyse oder C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>H<sub>2</sub> bildet mit dem durch die Rk. entstandenen 3-wertigen Cr Komplexverb. Wegen der schnellen B. des Farbstoffs dürfte das Verf. für Färbereien wenig geeignet sein, da ein im Inneren der Faser langsam gebildetes Schwarz vorzuziehen ist; es dürfte sich aber für Druckereien als prakt. herausstellen. Vf. gibt für Baumwolle folgende Vorschrift: 10 g salzsaures Anilin + 50 ccm einerseits, 2 g Ammoniumoxalat + 50 ccm W. andererseits werden gemischt u. die Baumwolle sofort durchgezogen. Als Druckpaste ist folgende Zus. zu empfehlen: 20–30 g arab. Gummi in 50 ccm h. W. gel., nach dem Abkühlen werden 15 g Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> u. 3 ccm konz. HCl zugefügt. (Helv. chim. Acta 6. 1029–32. 1923. Lausanne, Univ.) HABERLAND.

**Walter Meuly**, *Über den Einfluß der Sulfogruppe auf die Farbe von Azofarbstoffen.* Spekt. Unters. violetter, violetter u. blauer sekundärer Disazofarbstoffe ergab bezüglich des Einflusses der SO<sub>2</sub>H-Gruppe folgendes: Wird in den Kupplungskomponenten die Zahl der SO<sub>2</sub>H-Gruppen vergrößert, so fand in allen Fällen Farbvertiefung statt, wobei gleichgültig war, ob die Kupplungskomponente ein Naphthol, Naphthylamin oder selbst Sulfoderiv. war. Die Größe der Farbvertiefung war abhängig von der Zahl der schon vorhandenen SO<sub>2</sub>H-Gruppen, indem Eintritt einer neuen SO<sub>2</sub>H-Gruppe um so geringere Vertiefung bewirkte, je mehr SO<sub>2</sub>H-Gruppen schon im Mol. enthalten waren. Der Einfluß der Isomerie bei den Naphtholsulfosäuren ist nicht so groß wie der Einfluß der Zahl der SO<sub>2</sub>H-Gruppen. — Wenn in den Anfangskomponenten der Farbstoffe die Zahl der SO<sub>2</sub>H erhöht wurde, trat gleichfalls Farbvertiefung ein, gleichgültig ob die Diazokomponente ein Anilin- oder Naphthylaminderiv. war; ebenso war die Art der Kupplungskomponente ohne Einfluß auf die Richtung der Verschiebung. — Bezüglich der Größe der Farbvertiefung hat Vf. festgestellt, daß 2 neue SO<sub>2</sub>H-Gruppen das Maximum der Absorption um 30–40  $\mu\mu$  verschieben, eine einzelne SO<sub>2</sub>H Gruppe verschiebt bis 20  $\mu\mu$ , meist bis 10  $\mu\mu$  oder weniger. Diese an wss. Lsgg. gewonnenen Erfahrungen gelten im allgemeinen auch für alkoh. Lsgg., obwohl ihr Spektrum komplizierter gebaut ist. In H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oft auch in HCOOH wurde beobachtet, daß die SO<sub>2</sub>H-Gruppe farberhöhend

wirkt. In bezug auf Lichtechtheit dieser Farbstoffe konnte eine Regelmäßigkeit bei verschieden großer Zahl der  $\text{SO}_3\text{H}$  nicht festgestellt werden. Bei sulfurierten Naphtholen als Endkomponenten zeigte sich mit zunehmenden  $\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppen Abnahme der Lichtechtheit; bei Aminen als Anfangs- u. Mittelkomponente erhöhte Einführung von  $\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppen die Lichtechtheit. Farbstoffe der Sulfanilsäure sind lichtechter als die der Metanilsäure. Anilindisulfosäure-1,2,4 bewirkt ebenfalls Erhöhung der Lichtechtheit. (Helv. chim. Acta 6. 931—35. 1923. Zürich, Techn. Hochsch.)

HABERLAND.

**John Brandwood, Thomas Brandwood und Joseph Brandwood, Elton, Bury, England, Bleichen von Garn.** Man tränkt das fest gepackte Garn mit Hypochloritlsg., preßt die Bleichflüssigkeit durch das Garn, wäscht u. trocknet. (A. P. 1472958 vom 25/3. 1922, ausg. 6/11. 1923)

FRANZ.

**Conrad Walter Woehler, Deutschland, Herstellung von Druckplatten.** Man überzieht eine biegsame Unterlage, z. B. starkes Papier, mit einer Lsg. von Gelatine u.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ; nach dem Aufbringen der Zeichnung durch Belichten wird die nicht belichtete, löslich gebliebene Gelatine durch Waschen mit warmem W. entfernt. Nach dem Trocknen wird mittels einer Walze eine fette Druckfarbe aufgebracht, die nur von dem belichteten Teil aufgenommen wird. Die so vorbehandelte Druckplatte wird mit einer wss. Emulsion von Kolophonium, Zinkweiß, Kreide, Gips u. Gummi arabicum mittels einer Walze überzogen, die nur von den nicht belichteten Stellen der Druckplatte aufgenommen wird, hierauf wird getrocknet. Man kann das Papier auch mit einer chromfreien Gelatineschicht überziehen, dann die Zeichnung mit chromhaltigen Druckfarben aufdrucken, die ganze Platte belichten u. dann in der beschriebenen Weise weiterbehandeln. (F. P. 550668 vom 26/4. 1922, ausg. 15/3. 1923.)

FRANZ.

**Conrad Walter Woehler, Deutschland, Masse zur Herstellung von Druckformen.** Man vermischt 1,5 Teile Leim mit der gleichen Menge W. u. 4 Teilen Gips, 2 Teilen Zinkweiß, 2 Teilen Kreide, 17 Teilen W., hierzu gibt man 2 Teile Schmieröl. Die hieraus hergestellte Form wird zur Herst. von galvanoplast. Klischees mit Paraffin, Stearin, Wachsen überzogen, mit Graphit leitend gemacht u. auf galvan. Wege mit Cu überzogen. (F. P. 550669 vom 26/4. 1922, ausg. 15/3. 1923.)

FRANZ.

**American Cotton Oil Co., New York, Schwärze.** (E. P. 204393 vom 27/6. 1922, ausg. 25/10. 1923. — C. 1923. IV. 456.)

KÜHLING.

**New Jersey Zinc Company, Manhattan, V. St. A., Lithopon.** (Schwz. P. P. 99768 vom 2/9. 1921 u. 99769 vom 6/9. 1921, ausg. 16/6. 1923. — C. 1923. IV. 666.)

KÜHLING.

**G. F. Lloyd, Brighton, F. B. Clapp u. F. H. Campbell, Melbourne, Bleiweiß.** Eine aus  $\text{PbO}$  u. Essigsäure, gegebenenfalls unter Mitverwendung von Na-Acetat oder aus  $\text{PbO}$ , einem Acetat u. verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gewonnene Lsg. von bas. Pb-Acetat wird mit der Mischung einer Lsg. eines n. Alkalicarbonats u. eines teilweis gel. Alkalibicarbonats behandelt, bei Verwendung der  $\text{NH}_4$ -Carbonate unter schwachem  $\text{CO}_2$ -Druck. Das hierbei gefällte Bleiweiß wird mit W. oder einer verd. Lsg. von bas. Pb Acetat bis zur Verdrängung der Alkalicarbonate gewaschen, gegebenenfalls das bas. Pb-Acetat mittels W. verdrängt u. der Rückstand getrocknet. (E. P. 203301 vom 3/7. 1923. Auszug veröff. 24/10. 1923. Prior. 30/8. 1922.) KÜ.

**Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow, Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen.** (E. P. 192842 vom 29/11. 1921, ausg. 8/3. 1923. Oe. P. 91785 vom 16/11. 1921, ausg. 26/3. 1923. — C. 1923. IV. 292.) FRANZ.

**Charles J. Strosaoker und Howard J. Rupright, übert. an: The Dow Chemical Company, Midland, Michigan, Bromindigo.** Man läßt auf trocknen

Indigo bei 70–80° Br in einem Überschuß von 15–25%, über der jeweils theoretisch erforderlichen Menge bei gewöhnlichem Druck einwirken. (A. P. 1473887 vom 16/12. 1918, ausg. 13/11. 1923.) FRANZ.

Frank A. Van Ness, übert. an: Loren G. Barnhart, Yonkers, New York, *Abbeizmittel für Anstriche und Firnisse*, bestehend aus einem organ. Lösungsm. für Öle, Harze, W., Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub> u. Seife. (A. P. 1474984 vom 19/9. 1921, ausg. 20/11. 1923.) FRANZ.

O. Svensson, Daglösen, Schweden, *Klebstoffe*, bestehend aus Ammoniakgummi u. in Aceton oder CH<sub>3</sub>OH gel. Nitrocellulose. Die M. kann mit Farb- oder Füllstoffen vermischt werden. (E. P. 205446 vom 28/4. 1923, ausg. 8/11. 1923.) KÜ.

## XI. Harze; Lacke; Firnis.

E. J. Casselmann, *Die Wirkung des Lagerns auf geformte Produkte aus synthetischen Phenol-Formaldehydharzen*. Beim Lagern verflüchtigt sich zunächst das als Kondensationsmittel verwendete NH<sub>3</sub>, ferner ungebundenes Phenol oder Kresol, A. u. Bzl. Auch W. u. O<sub>2</sub> oder O<sub>1</sub>-Verbb. gehen weg. Erhitzen beschleunigt die Abgabe der flüchtigen Stoffe. Die Leitfähigkeit sinkt, Volumenkontraktion tritt ein u. die Härte steigt. (Trans. Amer. Electr. Soc. 44. 153–59. 1923. East Pittsburgh, Pa.) SÜVERN.

Hans Wolf, *Untersuchung kleiner Mengen von Öllacken*. (Vgl. Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. 42. 710; C. 1923. IV. 497). In einer Einwaage werden alle Bestandteile festgestellt. Die in einem U-Rohr auf Glaswolle verteilte Substanz wird unter Durchleiten von Wasserdampf im Wasserbade vom Lösungsm., das in einer vorgelegten Meßpipette aufgefangen wird, befreit, mit alkoh. KOH titriert, die Harz- u. Fettsäuren werden mit W. ausgewaschen; die wss. Lsg. wird angesäuert, die Harz- u. Fettsäuren werden mittels Ä. von den anorgan. Bestandteilen — Ca, Zn, Mn, Pb, Co — getrennt. Trübung in 85%ig. A. zeigt *Kopale* in den organ. Säuren an. *Kolophonium* wird nach STORCH-MORAWSKI oder als NH<sub>4</sub>-Salz nachgewiesen. Nach Abscheidung des unverseifbaren Anteils zeigt bei reinen *Leinölfettsäuren* der verseifbare Anteil  $n_D^{20} = 1,483–1,486$ . Bei höherer Refraktion kann *Holzöl* oder Harz zugegen sein, es wird dann mit CH<sub>3</sub>OH verestert u. der Harzsäuregehalt titriert. (Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette, Öle, Wachse, Harze 30. 233–35. 1923. Berlin.) KANTOROWICZ.

Taliaferro J. Fairley, Hattiesburg, Missouri, *Gewinnung von Ölen, Harzen usw. aus pflanzlichen Stoffen*. Die zerkleinerten Pflanzenteile wurden in einem geschlossenen Behälter mit einer Fl. pflanzlichen Ursprungs, die der Hitze der trockenen Dest. widersteht, erhitzt, die entstehende Kohle wird hierbei so zerkleinert, daß sie in der Fl. suspendiert bleibt; die flüchtigen Anteile werden abdest. u. von W. getrennt. (A. P. 1472119 vom 8/5. 1922, ausg. 30/10. 1923.) FR.

Taliaferro J. Fairley, übert. an: Thomas M. du Bose, Hattiesburg, Missouri, *Gewinnung von Harzöl, Terpentinöl und Harzen aus Holz*. Das zerkleinerte Holz wird in einem geschlossenen Gefäß mit einer im wesentlichen aus Terpenen bestehenden Fl. auf etwa 330° erhitzt; die übergehenden flüchtigen Bestandteile werden kondensiert u. von W. getrennt. (A. P. 1472118 vom 27/9. 1921, ausg. 30/10. 1923.) FRANZ.

Adolf Heinemann, Berlin-Tempelhof, *Verbesserung von Kunstharzen aus Phenolen und Formaldehyd*. (A. P. 1441981 vom 23/8. 1921, ausg. 9/1. 1923. — C. 1923. IV. 603 [Bakelite-Gesellsch. m. b. H.; D.R.P. 377188].) SCHOTTL.

Leo H. Bakeland, Yonkers, New York, und August H. Gotthelf, Hastings a. Hudson, New York, übert. an: The Bakelite Corporation, New York, V. St. A., *Harzartige Kondensationsprodukte aus Phenolen und Acetaldehyd*. (Can. P. 228557

vom 24/6. 1922, ausg. 6/2. 1923. — C. 1921. IV. 269. 1923. IV. 602 [Bakelite-Gesellschaft m. b. H.]

SCHOTTLÄNDER.

Charles Dean Draper, Portland, Oregon, *Lacke*, bestehend aus etwa gleichen Teilen eines wasserdichtmachenden Lackes u. rohem Leinöl. (A. P. 1459581 vom 12/9. 1921, ausg. 19/6. 1923.)

FRANZ.

### XIII. Ätherische Öle; Riechstoffe.

C. W. Johnson und Robin Wilkes, *Eine Studie über Pfefferminze von der Pacificküste*. Der Anbau von Pfefferminze in den Staaten Washington u. Oregon ist lohnend, u. die dort gewonnenen Pfefferminzöle sind denen im Osten dargestellten Ölen überlegen im Gehalt an *Menthol*, bezw. *Menthylacetat*. Oregonöl enthielt bis 78% Gesamtmenthol, also zweimal mehr als Michiganöl im Durchschnitt. D. 0,8995 bis 0,9436, im Mittel 0,9147;  $n_D$  1,4600—1,4665;  $\alpha_D$  —23,5824—36,414. — Bei der Best. des Gehaltes an Menthol u. Menthylacetat eignet sich Phenolrot als Indicator besser als Phenolphthalein, da ersteres mit Säuren kanariengelb wird u. sich diese Färbung von der des Öles besser unterscheidet. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. 12. 782—85. 1923. Seattle, Univ.)

DIETZE.

L. S. Glichitch, *Bestimmung der anhydrisierbaren Alkohole in ätherischen Ölen*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 1284—96. 1923. — C. 1923. IV. 611.) SPIEGEL.

P. N. van Eck, *Über die Bestimmung des Eugenolgehalts in Eugenol haltigen flüchtigen Ölen mittels Titration*. (Vgl. Pharm. Weekblad 60. 905; C. 1923 IV. 888.) Titrimetr. Best. des reduzierten Ag. mittels  $\frac{1}{10}$  n. Rhodan u. Fe-Ammoniak als Indicator. (Pharm. Weekblad 60. 937—39. 1923. Utrecht.)

LEWIN.

Bonis, *Das Orangeblütenwasser und seine Verfälschungen*. Das französ. Orangeblütenwasser wird aus den im Mai gesammelten Blüten durch Dest. von 1000 kg Blüten mit 1000—1500 kg W., bis die Blüten davon bedeckt sind, hergestellt. Die ersten 500 l des Destillats ergeben die beste Qualität, das sogenannte „2 kg-Wasser“; werden bis zu 1000 l Destillat gewonnen, dann entsteht die zweite Sorte, das „1 kg-Wasser“. Im Handel befinden sich neben beiden Sorten zahlreiche Verschnitte mit der gleichen bis doppelten Menge W. Eine weitere Qualität fällt als Nebenprod. bei der Herst. des Petitgrainöls aus den im Juni gesammelten jungen Trieben an. Chem. kennzeichnet sich das Neroliwasser durch den erheblichen Gehalt an in W., l. äth. Ölen, so im 1 kg-Wasser ca. 0,3% berechnet als Linalylacetat, insbesondere aber durch das Vorhandensein von Methylanthranilat, das durch die Einw. des W. auf das äth. Öl bei der Dest. u. die gleichzeitige B. von Spuren Essigsäure oder Ameisensäure aus der Cellulosesubstanz in Lsg. geht, u. beim Vermischen mit der doppelten oder vierfachen Menge 90—95% ig. A. an der violetten Fluorescenz erkennbar ist. Die Rk. bleibt aus bei den aus den jungen Trieben gewonnenen Destillaten, welche gleichzeitig nur eine minimale Jodzahl zeigen. Zur Unterscheidung des natürlichen Orangenblütenwassers von künstlichen mit Hilfe von Methylanthranilat hergestellten Prodd. empfiehlt sich eine Kombination zweier von LEGAL u. von DUPART u. MONNIER angegebenen Rkk.: Man setzt zu 10 ccm der Probe unter jedesmaligem Umschütteln nacheinander 0,5 ccm frisch bereitete 10% ig. Natriumnitroprussidlg., 2,5 ccm 5% ig. NaOH, nach 15 Sek. 0,5 ccm Eg. u. sofort darauf 2 ccm 10% ig. ZnSO<sub>4</sub>-Lsg. Die bei natürlichem Orangeblütenwasser nach dem Zusatz von Eg. rasch auftretende smaragdgrüne Färbung ist wenig beständig u. geht mit ZnSO<sub>4</sub> in einen violettroten Nd. über, der sich rasch zusammenballt u. an die Oberfläche steigt. Bei Methylanthranilat u. künstlichen Prodd. tritt die Grünfärbung nur langsam u. ein violettroter Nd. nicht auf. (Ann. des Falsifications 16. 260—68. 1923. Labor. Central du Ministère de l'agriculture.)

MANZ.

Stefan Taussig, Wien, *Ausmittlung geeigneter Duftmischungen*, dad. gek., daß

Gasströme, insbesondere Luftströme mit Duftträgern beladen u. unter Änderung der Art u. Menge der Duftträger zu Probegemischen vereinigt werden. — Zur Durchführung des Verf. dient eine Vorr., bei welcher gel. Duftträger enthaltende Waschflaschen einerseits an eine Gas- bzw. Luftleitung u. andererseits an Leitungen mit regelbarem Durchflußquerschnitt angeschlossen sind, welche letztere in eine Mischkammer ausmünden, der das Probegemisch entströmt. Durch Einstellung von in die einzelnen Leitungen eingebauten Ventilorganen ist es möglich, den Anteil der einzelnen Komponenten im Verhältnis zur Gas- oder Luftmenge zu verändern oder gewisse Komponenten auszuschalten u. andere einzuführen. (D. R. P. 382372 Kl. 23 a vom 7/3. 1922, ausg. 2/10. 1923. Oe. Prior. 27/2. 1922.) OELKER.

## XV. Gärungsgewerbe.

**Astruc und Chevalier, Produkte der Winzerei. — Gezüchtete Hefen.** Hefekulturen für die Winzerei kommen im Handel, nachdem die ursprünglich verwendeten trockenen Kulturen auf Gelatineplatten wegen ihrer Unhandlichkeit verlassen worden sind, nur in fl. Form vor, welche aus stark gelüfteten Traubenmosten unter Zusatz von Ammoniumphosphat, aus anderen Mosten unter Zusatz von Ammoniumphosphat u. Weinstein, oder  $K_2CO_3$  u. Weinsäure vergoren werden. Die Prodd. werden auch durch Absitzenlassen oder Zentrifugieren konzentriert; gerade diese als besonders wertvoll angepriesenen Erzeugnisse sind jedoch zumeist grob verfälscht. Eine dem Handel entnommene Probe wurde untersucht u. durchaus minderwertig befunden, weil der Hefegehalt nur halb so groß u. unreiner, u. für die Herat. wohl ein ausreichender Zusatz von Ammoniumphosphat u. Weinsäure, aber nicht einmal sterilisierter Most verwendet war. (Ann. des Falsifications 16. 351—55. 1923. Gard. Station oenologique.) MANZ.

**Ernst Sieburg, Eine einfache Vorrichtung zur automatischen Registrierung der Hefegärung.** Als Maßstab für den Verlauf der Gärung dient die entwickelte  $CO_2$ . Ein U-Rohr mit ungleich langen, oben offenen Schenkeln wird mit der Gärflüssigkeit u. Hg so gefüllt, daß der kleinere Schenkel keine Luft mehr enthält, u. dann durch Gummistopfen verschlossen. Auf dem Hg im offenen Schenkel schwimmt ein kleiner Kegel aus Siegellack, in dem ein wenig elast. Draht befestigt ist, der am oberen Ende einen rechtwinklig angesetzten Strohbalm trägt. Dieser zeichnet die Hebung des Hg-Spiegels auf ein langsam drehendes Kymographion (Abb. im Original). Diese Versuchsanordnung eignet sich besonders für vergleichende Bestat. der Gärungsgeschwindigkeit. (Biochem. Ztschr. 130. 459—62. 1922. Hamburg, Allgem. Krankenhaus Eppendorf.) OHLE.

**B. Meurice, Der Nachweis von Methylalkohol in Äthylalkohol.** Schüttelt man 10 ccm 22%ig. Ammoniumsulfatlg. mit dem gleichen Vol. 95%ig. A., so scheiden sich nach kurzem Stehen aus der unteren erst klaren Schicht der gesätt. Ammoniumsulfatlg. Krystalle von festem Salze aus. Enthält der verwendete A. mehr als 3%  $CH_3OH$ , so tritt sofort eine Trübung der wss. Schicht ein. (Ann. Chim. analyt. appl. [2] 5. 204—5. 1923. Gembloux, Inst. agronomique.) MANZ.

**Der Rechenschieber für die Halphensche Zahl. Einfacher Apparat zur Berechnung und raschen Anwendung der Halphenschen Regel.** Es wird eine Art Rechenschieber zur raschen Ermittlung des Verhältnisses Nichtflüchtige Säure + 0,70: Alkoholgehalt der Weine beschrieben. (Ann. Chim. analyt. appl. [2] 5. 232—33. 1923.) MANZ.

**Luoten Semichon, Analytische Kennzeichen der französischen Süßweine.** Die Arbeit befaßt sich mit der analyt. Kennzeichnung der nach französ. Weinrecht unterschiedenen Sorten der Süßweine, der reinen Süßweine aus überreifen Trauben, der halbsüßen oder natürlichen Süßweine aus mindestens 14%ig. Mosten mit höchstens 10% Alkoholzusatz u. der gewöhnlichen Süßweine mit zumeist 15%,

**Alkoholzusatz.** Zur Ermittlung der ursprünglichen Moststärke u. des Alkoholzusatzes leitet der Vf. zwischen den analyt. festgestellten Werten des Alkoholgehaltes ( $A$ ), des Zuckergehaltes ( $P$ ), des reduzierten Extraktgehaltes ( $E$ ) u. dem Alkoholzusatz ( $M$ ) die Beziehung  $M = \frac{T - x}{1 - \frac{x}{100}}$  ab, worin  $T$  die Summe des

ermittelten Alkoholgehaltes u. des aus dem Zuckergehalt berechneten Alkoholgehaltes,  $x$  die durch die Gärung erhaltene Alkoholmenge bedeutet. Durch graph. Auswertung ergeben sich für die halbstüßen Weine Maxima u. Minima des zulässigen Alkoholzusatzes. Die prakt. Anwendung der Formel wird an mehreren Beispielen erläutert. (Ann. des Falsifications 16. 333—40. 1923. Station oenologique de l'Aude.)

MANZ.

**Bert A. Stagner**, Wilamington, Calif., übert. an: **The National Retarder Company**, Chicago, Ill., *Hefeferzeugung*. Der mit der Hefeausaat beschickten Würze, welche z. B. aus Mais, Reis und Gerste hergestellt sein kann, werden Stoffe zugesetzt, welche durch Hydrolyse von Keratin entstehen. — Es wird eine Hefe von guter Farbe, gutem Geruch u. vorzüglichen Backeigenschaften erhalten. (Can. P. 230566 vom 3/11. 1922, ausg. 24/4. 1923.)

OELKER.

**Fritz Dörner** und **Karl Reimann**, Moosbierbaum b. Tulln (N.-Ö.), *Herstellung von gärfähigen Kohlenhydraten, bezw. Äthylalkohol aus cellulosehaltigen Stoffen*. Beim Abbau des Cellulosemol. unter Verwendung von konz.  $H_2SO_4$  wird die Neutralisation der letzteren nach Beendigung des Verzuckerungsprozesses mit Sulfiden durchgeführt, die durch Red. von unl. oder swl. Sulfaten erzeugt werden, welche bei der Neutralisation der  $H_2SO_4$  abfallen, wobei der bei der Neutralisation entbundene  $H_2S$  zweckmäßig zu  $SO_2$  verbrannt u. diese zu  $H_2SO_4$  verarbeitet wird. Letztere kann dann zum Abbau von weiterem cellulosehaltigen Material verwendet werden. — Die Red. des bei der Neutralisation abfallenden Sulfates kann entweder durch beigemischtem festen C oder durch C bewirkt werden, welcher bei der Verkohlung der Ligninsubstanz entsteht, die sich beim Abbau des cellulosehaltigen Materials durch konz.  $H_2SO_4$  ergibt u. zum restlichen Teil durch Verkohlung von dem dem ausgefallenen Sulfat beigemengtem cellulosehaltigem Material erzeugt wird. (Oe. P. 92959 vom 18/8. 1921, ausg. 11/6. 1923.)

OELKER.

**Walter O. Snelling**, Allentown, Pa., *Getränk*. Man verd. Fruchtsäfte, setzt Zucker zu u. vergärt das erhaltene Prod. mit Hilfe eines Milchsäureferments. (A. P. 1461808 vom 31/1. 1920, ausg. 17/7. 1923.)

KAUSCH.

## XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

**C. F. Muttelet** und **J. Moroy**, *Analytische Unterlagen über die französischen Honige*. Die Vf. besprechen die ausführlich wiedergegebenen Untersuchungsergebnisse von 46 Honigproben aus verschiedenen Teilen Frankreichs. Mit Ausnahme eines Coniferenhonigs (eines rötlichgelben stark dextrinhaltigen Tannenhonigs) zeigten sämtliche Proben Linksdrehung, die für die 10%ig. Lsg. nur in drei Fällen unter  $-5^\circ$  oder über  $-15^\circ$  beträgt, bei 26 Proben zwischen  $-5^\circ$  u.  $-9,9^\circ$ , bei den anderen 18 Proben zwischen  $-10^\circ$  u.  $-15^\circ$  gelegen ist. Der Invertzuckergehalt schwankt zwischen 69 u. 78%, ausgenommen die stark dextrinhaltigen Coniferen- u. ein saccharosehaltiger offenbar unausgereifter Honig. Saccharose ist meist zu 5% vorhanden, Dextrin in merklichen Mengen in 2 Proben. Der Säuregrad betrug bei 27 Fällen bis zu 20,0 cem, bei weiteren 5, bzw. 4 Fällen bis zu 25,0, bzw. 31,0 cem  $\frac{1}{10}$ -n. Lauge für 100 g. Die Fiehesche Rk. verlief bei sämtlichen verbürgt reinen Proben negativ. (Ann. des Falsifications 16. 344—51. 1923. Labor. Central du ministère de l'agriculture.)

MANZ.



**A. Azadian**, *Der Halawa (orientalische Nugat)*. Unter Halawa werden in Ägypten Nugatsorten verstanden. Der Halawa gozia besteht aus rechteckigen Stücken von  $10 \times 3$  cm aus einer Mischung von 30% Nußstücken u. 70% Zucker. Der als Nahrungsmittel in großem Umfange genossene Halawa tabinja wird durch Einkochen von 100 kg Zucker mit 15 kg W., Vermischen mit 4 Liter einer 20%ig. Seifenwurzelabkochung u. Durchkneten mit der gleichen Menge gemahlener weißer oder auch brauner Sesamsamen erhalten. Das meist mit Fuchsin gefärbte Prod. enthält 27,5–54,4% Zucker, 20,9–28,0% Öl, ergibt Furfurolrk., aber keine Halphen-sche Bk. (Ann. des Falsifications 16. 289–92. 1923. Cairo.) MANZ.

**G. Hinard**, *Der Kaviar, Zusammensetzung, Merkmale der Haltbarkeit, Fermentation*. Es werden Analysen russ., rumän. u. französ. Kaviars mitgeteilt. Bei einer aus der Gironde stammenden Probe mit 29,5% Gesamtstickstoffsubstanz entfielen auf die Häutchen 2,06%, auf Albumin 1,22%, auf Ichthylin 21,19%. Für die Prüfung des Kaviars ist in erster Linie maßgebend die Geschmacksprobe. Für die analyt. Kennzeichnung genügt die Best. des Säuregrades u. des Formolstickstoffs. Die von BUTTENBERG angegebene Methode der Best. des Säuregrades nach Extraktion mit Ä.-A. ist aber wenig geeignet, da hierbei die durch Verseifung des Fettes u. im Laufe der Fermentation gebildeten Säuren zusammen ermittelt werden. Um die Hydrolyse der an  $\text{NH}_2$  u. an Amine gebundenen Säuren zu vermeiden, ist eine Lsg. zu verwenden, die weniger als 15% A. enthält. Man verreibt besser 20 g Kaviar im Mörser, setzt in kleinen Anteilen 50 ccm W., dann 50 ccm A. zu, läßt verschlossen absitzen, verd. 25 ccm des Filtrats mit 75 ccm W. u. titriert mit Phenolphthalein als Indicator den Säuregrad, im Anschluß den Formol-N in üblicher Weise. Es werden so bei frischem Kaviar auf 100 g Substanz 1,0–1,7 ccm  $\frac{1}{10}$ n. Lauge bzw. 0,18–0,46% Formol-N gefunden, also bedeutend niedrigere Werte als nach BUTTENBERG. Der Vf. hat ferner die im Verlaufe der Fermentation des frischen Kaviars auftretenden chem. Veränderungen durch regelmäßige Unters. von im Eisschrank aufbewahrten Proben rumän. Kaviars festgestellt. Die durch aerobe Kokken u. anaerobe Bazillen von geringer Wirksamkeit bei 37° hervorgerufene Zers. zeigt mehr den Charakter einer diastat. Fermentation u. erstreckt sich in ihrer Wrkg. im wesentlichen nur auf den Abbau der N-Substanz unter allmählicher Zunahme des  $\text{NH}_2$ - u. Formol-N, während das Fett einer langsamen Oxydation unterliegt. Nach 12 Wochen war ein Teil des Eiweißes koaguliert, Albumin u. Peptone waren nicht nachweisbar, dagegen treten etwas Albumosen u. flüchtige Amine, daneben eine nicht näher identifizierte Substanz von Aldehydcharakter auf. Unter den flüchtigen Fettsäuren fand sich in mehreren Proben Ameisensäure, auf deren Vorhandensein der Vf. im Gegensatz zu SCHNEIDER den pikanten Geschmack des Kaviars zurückführt. (Ann. des Falsifications 16. 324–32. 1923.) MANZ.

**Osakar Laza**, *Neue und einfache Methode zur Bestimmung der Albuminoide im Honig*. Der Albuminoidgehalt des Honigs läßt sich mit ziemlicher Genauigkeit im Anschluß an die Best. der Dextrine ermitteln. Man versetzt die Lsg. von 8 g Honig in 4 ccm h. W. mit 100 ccm 96%ig. A., läßt über Nacht stehen, wäscht mit 10 ccm A. aus, trocknet 2 Stdn. bei 100°, extrahiert mit k. W., trocknet u. wägt. Es werden so im Mittel 97,11% der nach KJELDAHL ermittelten Werte gefunden. Erhebliche Differenzen ergaben sich bei span. Honigen u. sind allgemein zu erwarten, wo die N-Substanz nicht ausschließlich aus den durch Tannin fällbaren Albuminoiden besteht. (Ann. des Falsifications 16. 286–89. 1923. Techn. Hochschule Prag.) MANZ.

**Marcel Pichard**, *Methode der Untersuchung der Kakaobutter und ihrer Mischungen mit pflanzlichen Fetten*. (Ann. Chim. analyt. appl. [2] 5. 267–72. C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1224–26. — C. 1923. IV. 776.) MANZ.

**M. Emm. Pozzi-Escot**, *Nachweis sterilisierter kondensierter Milch in Mischungen*

mit frischer Milch. Der Nachweis kondensierter Milch in Marktmilch hat prakt. Interesse, weil durch die erhebliche Preisdifferenz zwischen Frischmilch u. kondensierter Milch der Anreiz zur Verfälschung der eraten gegeben ist. Das von EVANSON (Journ. of Davy Sci. Vol 5. Nr. 1) angegebene Verf. zum Nachweis kondensierter Milch aus der Färbung der Caseinlg. in NaOH ergibt unsichere Resultate, da das Casein durch Filtration abgetrennt werden soll, wobei in der Kälte die völlige Entfernung der Lactose nicht gelingt. Es wäre zweckmäßiger, das Casein aus der mit der gleichen Menge W. verd. Probe durch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1:4 abzuscheiden u. unter Zentrifugieren solange mit W. auszuwaschen, bis die Waschw. mit  $\alpha$ -Naphthol eine Lactoserk. nicht mehr ergeben. Das Verf. ist aber auch so unsicher, weil bei der Sterilisation sich Verbb. von Lactose mit Albuminoiden bilden können, welche durch W. nicht mehr zerlegt werden. Bei der Sterilisation tritt eine erhebliche Veränderung der Eiweißstoffe der Milch, insbesondere eine Erhöhung des durch MgO austreibbaren NH<sub>3</sub> ein; das mit Metaphosphorsäure erhaltene Serum kondensierter Milch ergibt mit Neßlers Reagens sofort eine intensive Gelbfärbung, bald darauf einen gelbgrünen Nd. während das Serum frischer Milch bei gleicher Behandlung fast nicht gefärbt wird. Schon relativ geringe Zusätze kondensierter Milch zu Frischmilch ergeben merkliche Färbungen. (Ann. Chim. analyt. appl. [2] 5. 272—74. 1923.)

MANZ.

## XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

J. Leimdörfer, *Transparente Seifen*. Transparent sind alle h. Seifenleime. Beim Übergang des Emulsoids in das Suspensoid, d. i. der flüssig-flüssig Phase in die fest-flüssig Phase verschwindet die *Transparenz*. Daher gibt Leinöl, das nur wenig feste Fettsäuren enthält, gute Transparenzschmierseifen. Harte *transparente Seife* ist ein in der Ausbildung zum Suspensoid gehemmtes Emulsoid. Die Hemmung beruht auf Viscositätserhöhung durch Glycerin u. Zucker, u. der Zwangszustand beginnt, sobald der A. entwichen ist, er wird aufgehoben, wenn man sodann die Seife über ihren F. erwärmt, da sich dann das Kolloid in das opake Suspensoid verwandelt. Die erforderliche A.-Menge steigt, die erforderliche Glycerinmenge sinkt mit steigendem Titer der angewandten Fettsäuren. Bei der Herst. von Glycerinseifen auftretende Fehlerquellen sind zu hoher Gehalt an festen Fettsäuren, an flüssigen Fettsäuren, an A., an Unverseifbarem, an unverseiftem Fett, an kohlenstoffsauren Salzen. (Seifensieder-Ztg. 50. 399—400. 411—12. 441—42. 455 bis 456. 1923.)

KANTOROWICZ.

I. P., *Gefüllte Haushaltseifen auf kaltem Wege*. Rezepte für Palmkernöhlalt. Talg- u. Knochenfettseifen, die k. bis halbwarm gesotten u. mit Wasserglas K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. gefällt sind. (Seifensieder-Ztg. 50. 563. 1923.)

KANTOROWICZ.

Oscar H. Wurster, *Fettsäuredestillationsanlagen*. Es wird die Anlage einer kohle- oder gasgeheizten Dest.-Anlage, bestehend aus stehender, eiserner, mit austauschbarem Boden versehener Blase, kupfernem Oberflächenkondensator, kupfernen Wechselvorlagen, barometr. Kondensator, rotierender Vakuumpumpe, beschrieben. Die zu 94—96% gespaltene Fettsäure muß frei von Schwefelsäure, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CaSO<sub>4</sub> sein u. wird vor der Dest. unter Luftrührung bei 220° F. getrocknet. Dest. wird in Blasen von 15000 lbs. Nutzraum u. überhitzter Dampf von 550° F. durch einen Verteiler eingeblasen. Das Kühlwasser soll mit 100—110° F. ein-, mit 140, bezw. 120° aus dem Oberflächenkondensator, bezw. dem barometr. Kondensator austreten, wenn Baumwollsaatöl, Abfallfett u. dgl. dest. werden. Bei Fettsäuren von höherem Titer liegen die Temp. ca. 20° höher. Auf 2 Gew.-Teile Fettsäure entfallen ca. 1 Gew.-Teil Dest.-Dampf. 1000 lbs. stündliches Destillat erfordern 9000 Gall. W. Die Charge pro Blase beträgt bei Verarbeitung von Cottonöl-foots ca. 60000 lbs., bevor das Pech abgelassen wird. Die Dest.-Rückstände werden aus

der Blase mittels Vakuum, nicht durch Druckluft entfernt. Cottonöl-foots ergeben 85% doppelt dest. Fettsäure u. 12% Pech, Abfallfett 90, bezw. 6%. Die Ausbeute steigt mit der Höhe der Spaltung. (Chem. Metallurg. Engineering 25. 651—56. 1921.) KANTOROWICZ.

**Kurt Lindner**, *Terpentinölwaschmittel*. Zu den Mitteilungen von JUNGKUNZ (vgl. S. 380) weist Vf. auf das dickfl. *Pentertol* der Chem. Fabrik MILCH A.-G., Oranienburg, mit 80% emulgiertem *Terpentinöl* u. das *Perpentol* mit 90% emulgiertem *Tetrahydronaphthalin* als ozonisierende Schmutzlösungsmittel für die Baumwoll- u. Leinenindustrie hin. (Seifensieder-Ztg. 50. 555. 1923.) KANTOROWICZ.

**E. B. Elsbach**, *Gravimetrische Methode zur Bestimmung der Hydroxylzahl und der Acetylzahl*. Die *Hydroxylzahl* ist nach NORMANN die Anzahl mg KOH, die der OH-Gruppen in 1 g Fett äquivalent sind. Nach Vf. werden 2—5 g Fett, insbesondere gehärtetes Fett, in CO<sub>2</sub>-Strom u. Luftbad auf 100° zur Gewichtskonstanz erhitzt, mit 4—6 ccm Essigsäureanhydrid  $\frac{1}{2}$  Stde. acetyliert, dann  $1\frac{1}{3}$ —3 Stdn. bei 100° durch CO<sub>2</sub>-Strom das überschüssige Anhydrid vertrieben. Wenn  $p = \%$  Gewichts Differenz zwischen getrocknetem u. acetyliertem Prod., bezogen auf ursprüngliche Substanz, so ist die

$$\text{Hydroxylzahl} \frac{p + 56110}{42,016 + 100} = p + 13,354, \quad \text{Acetylzahl} = p + \frac{13,354}{1 + 0,01 p}. \quad \text{Die}$$

Anwendbarkeit auf Fettsäureanalyse ist noch zu prüfen. (Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette, Öle, Wachse, HARZE 30. 235—37. 1923. Delft.) KANTOROWICZ.

**J. W. Mc Bain, E. S. Harborne** und **A. Millicent King**, *Eine Methode zur Bestimmung der Reinigungswirkung der Seifen*. Das mitgeteilte Verf. stellt eine Best. des fein verteilten C dar, der von verschiedenen Seifenlsgg. durch Filtrierpapier mitgenommen wird. 1 g Ruß („Auk“ carbon black) wird im Kölbchen mit 20 ccm der Seifenlsg. durchgeschüttelt, 23 Stdn. im Thermostaten zur Einstellung auf die Versuchstemp. belassen, nochmals geschüttelt u. nach 1 Stde. durch ein 11.3 cm Whatmanfilter Nr. 31 filtriert. 10 ccm des Filtrates werden gravimetr. oder colorimetr. analysiert. Die Konz. der Seifenlsgg. variieren zwischen 0,27 u. 18 g in 100 g Lsg. bezw. 0,01 u. 0,8 Grammäquivalenten Seife in 1 l W. Die Versuchstemp. liegen zwischen 11,5 u. 60°. Die erhaltenen „Kohlenstoffzahlen“ — Gramm Ruß im Filtrat berechnet auf 1 kg Seifenlsg. — sind für jede Seifenlsg. charakterisiert u. können als Maßstab für die Reinigungswrkg. angesehen werden. Vf. untersuchen Lsgg. von *K-Myristat* u. *Oleat*. Durch geringe Änderung der Bedingungen kann die Reinigungswrkg. bezw. die „Kohlenstoffzahl“ stark erhöht werden. Es tritt ein scharf ausgeprägtes Optimum für mäßige Verdd. auf. Während schwache Überschüsse von Fettsäure u. besonders Alkali die „Kohlenstoffzahl“ stark erhöhen, vermindert Temp.-Erhöhung anfangs stark, später langsam. Das Optimum für *K-Myristat* liegt bei 0,175-n. Lsg. (Kohlenstoffzahl 2,18); durch 15 Äquivalent-% KOH wird die Kohlenstoffzahl auf 7,38 erhöht. 10% Myristinsäure bezogen auf die feste Seife erhöhen für die 0.125-n. *K-Myristat*lsg. die Kohlenstoffzahl von 0,54 auf 2,0. Die Werte für die *K-Oleat*lsgg. werden stark äußere Faktoren durch beeinflusst. (Journ. Soc. Chem. Ind. 42. T. 373—78. 1923. Bristol, Univ.) LINDNER.

**R. Arends**, Holland. *Oxydieren von fetten Ölen*. (F. P. 551045 vom 5/5. 1922, ausg. 26/3. 1923. — C 1923. IV. 340.) FRANZ.

**C. Moureu** und **C. Dufraisie**, Paris, *Verhüten der Oxydation*. (F. P. 548325 vom 8/6. 1921, ausg. 12/1. 1923. — C. 1922. IV. 902.) FRANZ.

**Technical Research Works, Ltd.** und **E. J. Lush**, London, *Katalysatoren für die Hydrierung von Ölen*. Ni-enthaltende Flächen (Wolle, Platten, Stäbe usw.) werden zunächst einer elektrolyt. anod. Oxydation unterworfen u. dann bei 250° mit H<sub>2</sub> reduziert. (E. P. 203218 vom 20/10. 1922, ausg. 27/9. 1923.) KAUSCH.

Paul W. Prutzman und Carl J. von Bibra, Los Angeles, übert an: **General Petroleum Corporation**, Los Angeles, Calif., *Herstellung eines Entfärbungs- und Reinigungsmittels für Öle*. Mineralerden werden in Form eines Schlammes mit einer Mineralsäure behandelt, worauf die Säure mitsamt den durch sie gel. Körpern entfernt wird. Man wäscht die M. dann mit W. aus u. entzieht ihr schließlich so viel W., daß ein dicker Schlamm verbleibt. In dieser Form wird die M. zur Reinigung der Öle verwendet. — Das Mittel soll eine wesentlich bessere Reinigungswirkung zeigen als die bekannten, an der Luft getrockneten Bleicherden. (A. P. 1471201 vom 2/9. 1922, ausg. 16/10. 1923.) OELKER.

Harry Spurrer, übert. an: **Henry M. Lane**, Detroit, Michigan, *Reinigungsmittel*, bestehend aus Holzbrei u. neutraler Seife. (A. P. 1474690 vom 31/5. 1921, ausg. 20/11. 1923.) FRANZ.

William H. Snell, Brouxville, New York, übert. an: **Conversion Products Company**, Delaware, *Überzugsmasse für Metalle*. Man löst eine aus Kokosnußöl gewonnene Al-Seife in Paraffinöl, vermischt mit Paraffin, Petroleum, Alkali u. K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>. (A. P. 1472239 vom 12/4. 1920, ausg. 30/10. 1923.) FRANZ.

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

Zélia Destriez, Seine, Frankreich, *Undurchdringlichmachen und Färben von Geweben*. Man bringt auf das Gewebe eine Lsg. von Kautschuk in Bzn. unter Zusatz von Schwefel, ZnO, Farbstoffen wie Bleichromat, Berlinerblau u. etwas Paraffin u. vulkanisiert. (F. P. 548911 vom 19/1. 1922, ausg. 29/1. 1923.) FRANZ.

Auguste Gustave Lemaire, Belgien, *Tränken und Konservieren von Geweben*. Man behandelt das Gewebe mit einer Lsg. von Cu-Verb. in NH<sub>3</sub> u. dann zur Wiederherstellung der Farbe mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Man kann das Gewebe vorher mit einer Lsg. von Seife tränken. (F. P. 555213 vom 18.8. 1922, ausg. 26/6. 1923. Belg. Priorr. 18.8. 1921 u. 13/1. 1922.) FRANZ.

Bernard Wolcott, Buffalo, New York, und Clay L. Jennison, Washington, District of Columbia, *Schützen von Gewebe gegen Fäulnis*, Garn oder Gewebe aus Baumwolle wird mercerisiert u. mit esterifizierenden Mitteln bis zur B. niederer Celluloseester behandelt. (A. P. 1474574 vom 10/12. 1921, ausg. 20/11. 1923.) FRA.

Rémy Ariès, Basses Pyrénées, Frankreich, *Entharzen von Fichten*. Das entschälte zerkleinerte Holz wird in einer Retorte mit verd. NaOH auf 115–125° erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Terpentins wird die wss. Fl. abgelassen; das vom Terpentinsöl u. Harz befreite Holz eignet sich zur Herst. von Papier. (F. P. 548149 vom 2/3. 1922, ausg. 5/1. 1923.) FRANZ.

M. Roth, Letmathe, Westfalen, übert. an: **Associated Paper Mills, Ltd.**, London, *Papier*. (E. P. 205119 vom 10/4. 1922, ausg. 8/11. 1923. — C. 1923. IV. 125.) KÜHLING.

Vereinigte Glanzstoff Fabriken Akt.-Ges., Elberfeld, *Gewinnung von Alkaliverbindungen aus Natronzellstoffrückständen*. Man setzt zu den Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Laugen, mit denen Holzstoff behandelt wurde, eine Schwermetallverb. (z. B. CuSO<sub>4</sub>) hinzu. (E. P. 204322 vom 17/9. 1923, Auszug veröff. 14/11. 1923. Prior. 20/9. 1922.) KAUSCH.

W. P. Dreaper, London, *Kunstfasern*. (E. P. 178151 vom 6/11. 1920, ausg. 11/5. 1922. — C. 1923. II. 358.) KAUSCH.

A. Pinel, Seine-Inferieure, Frankreich, *Viscose*. (F. P. 548290 vom 7/3. 1922, ausg. 11/1. 1923. — C. 1923. IV. 218.) FRANZ.

Technochemia, Aktiengesellschaft, Glaris, Schweiz, *Viscoseseide*. (Schwz. P. 100679 vom 24/11. 1921, ausg. 16/8. 1923. — C. 1923. II. 358.) KAUSCH.

**William Porter Dreaper**, London, *Kunstfäden*. (Schwz. P. 100443 vom 12/1. 1922, ausg. 1/8. 1923. — C. 1923. II. 358) KAUSCH.

**John M. Donohue**, übert. an: **Eastman Kodak Company**, Rochester, New York, *Celluloseäthermassen*, bestehend aus einer Leg. 1. von 1 Teil Celluloseäther in 5—7 Teilen eines Gemisches aus einem niedrigen einwertigen aliphat. Alkohol u. Propionsäureester eines einwertigen aliphat. Alkohols; 2. von 2 Teilen in W. unl. Äthylcellulose in 7 Teilen Epichlorhydrin u. 7 Teilen CH<sub>3</sub>OH; 3. von 1 Teil Celluloseäther in 5—7 Teilen einer Mischung eines einwertigen aliphat. Alkohols u. dem Bernsteinsäureester eines solchen Alkohols. (A. P. P. 1473217, 1473218 u. 1473219 vom 24/2. 1923, ausg. 8/11. 1923.) FRANZ.

**Leon Lilienfeld**, Wien, *Celluloseäther*. Man behandelt ein in Alkali l. Umwandlungsprod. der Cellulose mit weniger als 1 Mol., am besten  $\frac{1}{2}$ — $\frac{2}{3}$  Mol., eines Alkylierungsmittels, berechnet auf 1 Mol. Cellulose. Als Ausgangsstoff benutzt man Viscose oder das durch Füllen der Leg. von Cellulose in Kupferoxylammoniak oder in starken Mineralsäuren erhaltliche Cellulosehydrat. Nach dem Erhitzen mit dem Alkylierungsmittel fällt man die Alkylcellulose aus der viscosen Leg. durch Säuren oder W. Die Alkylcellulose ist unl. in W., l. in Alkalien. (E. P. 203347 vom 1/4. 1922, ausg. 31/10. 1923. Prior. 2/4. 1921.) FRANZ.

**Titanine Ltd.**, **T. W. H. Ward** und **J. Fletcher**, London, *Nitrocelluloselacke*. Zur Herabsetzung der Entflammbarkeit von Celluloseestern, z. B. Nitrocellulose, setzt man den Legg unl., fein pulverisierte, in der Wärme zersetzliche Stoffe zu, z. B. Bicarbonate, NH<sub>4</sub> enthaltende Doppelsalze der Borsäure oder Phosphorsäure, MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>. (E. P. 203847 vom 22/7. 1922, ausg. 11/10. 1923.) FRANZ.

**Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation**, Berlin-Treptow, *Entfernen der aus Eiweißkörpern bestehenden Präparationsschichten aus Filmen*. (Oe. P. 93640 vom 26/4. 1922, ausg. 25/7. 1923. — C. 1923. IV. 218.) FRANZ.

**Edward Goodrich Aheson jr.**, V. St. A., *Graphithaltige Vulkanfaser*. Man vermischt den Papierbrei mit fein verteiltem oder kolloidalem Graphit u. behandelt nach dem Verarbeiten auf Papier mit ZnCl<sub>2</sub>. (F. P. 538029 vom 7/7. 1921, ausg. 2/6. 1922. A. Prior. 31/1. 1921.) FRANZ.

**Farbeufabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.**, Leverkusen, *Plastische Massen*. (Oe. P. 91089 vom 14/3. 1921, ausg. 25/1. 1923. D. Prior. 14/2. 1918. — C. 1921. IV. 148.) FRANZ.

**Leon Lilienfeld**, Wien, *Plastische Massen*. (Oe. P. 91680 vom 15/5. 1920, ausg. 10/3. 1923. — C. 1922. IV. 274.) FRANZ.

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

**Harry A. Curtis** und **Walter J. Geldard**, *Die Tieftemperaturverkokung der Kohle*. IV. *Verbesserte Retorte*. (III. vgl. CURTIS u. DAUGHTON, Chem. Metallurg. Engineering 28. 118; C. 1923. IV. 473.) Es werden Einzelheiten der in Irvington nach dem Muster der Clinchfieldanlage erbauten, verbesserten Retorten mitgeteilt u. insbesondere die zweckmäßigste Art der Kohlebewegung in der Verkokungsretorte selbst erörtert. Aus je 1 t Pittsburgh-Kohle von 6,8% Asche, 58% fixem Kohlenstoff, 35,2% flüchtigen Bestandteilen wurden 24,8 Gall. Teer von D.<sup>600</sup> F. 1,0783 erhalten. 2660 Kubikfuß erzeugtem Gas standen 2406 Kubikfuß verbrauchten Heizgases gegenüber. Der Teer gab bei der Dest. neben 54,2% Pech Fraktionen mit je 21—47% Teersäuren. (Chem. Metallurg. Engineering 28. 171—73. 1923.) KANTOROWICZ.

**C. H. S. Tupholme**, *Verkokung nach dem Coaliteverfahren*. Beim Coaliteprozeß werden die Retorten von außen geheizt, während im Innern die Kohle in dünner Schicht, ohne bewegt zu werden, lagert. Die Beheizung erfolgt durch Leitung, Strahlung u. Convektion. Die Temp. beträgt ca. 540°, u. die Gärung dauert bei einer Füllung von 12 Ctr. 8 Stdn., so daß in 20 Retorten 36 t Kohle in 24 Stdn.

verarbeitet werden. Zum Heizen der Retorten wird eigenes Gas oder auch Generatorgas verwendet. Die Retorten sind so eingerichtet, daß sie nach unten geöffnet werden können u. der Coalite in die darunter befindliche mit wassergekühltem Doppelmantel versehene Kühlkammer fallen kann. Der Coalitebrennstoff ist eine Art Halbkoks mit 9—10% flüchtigen Best., ist hart, kann wie Kohle behandelt werden u. verbrennt rauch- u. geruchlos. Der Teer hat im Aussehen Ähnlichkeit mit Rohpetroleum, hat das spezif. Gew. 1,06 u. enthält unter 1% freien C., sein Gehalt an Carbonsäure ist niedriger, der an Kresolen höher als bei Hochtemp.-Teer, er gibt pro Tonne 13 l Motorenbenzin. Die ganze Fraktion bis 150° eignet sich für Ölmaschinen. Zum Schluß gibt Vf. noch einen Vergleich der Ausbauten von Hoch- u. Tieftemp.-Verf. (Chem. Metallurg. Engineering 29. 233—38. 1923. London.)

FRANCKENSTEIN.

**W. Leder**, *Feuerungstechnik des Torfes im Dampfkesselbetrieb*. Vf. erörtert die brennstofftechn. Eigenschaften des Torfes (chem. Zus., Wassergehalt, natürliche u. künstliche Trocknung, Lagerungs- u. Transporteigenschaften, Heizwert, Verdampfungsfähigkeit, das Verb. des Torfes auf Rost) u. gibt dann in tabell. Übersicht das Ergebnis von 36 Verdampfungsverss. auf verschiedenen Rosten. (Die Wärme 46. 363 bis 367. 377—80. 400—404. 411—14. 1923. Wärmewirtschaftsstelle Oldenburg.)

NEIDHARDT.

**Hans Siebeneck**, *Erdölharze und ihre Aufarbeitung*. Vf. schlägt 3 Wege der Erdölharzverwendung vor u. zwar die Redestillation, das Kracken u. die Trocknung. Bei letzterer erhält man in einer beschriebenen Darre dunkelbraune bis schwarze Harze mit 43° Erweichp. u. 52° Fließp., sie sind nicht ganz l. in Bzn., aber völlig l. in Bzl. Diese sowohl wie die durch Redestillation mit Vakuum u. Wasserdampf gewonnenen Harze geben gel. u. mit Erdfarbe verrieben einen gut haftenden wetterbeständigen Anstrich. Die Redestillation gibt im Mittel 42% gute Harze. Das Kracken wird entweder in der Verkokungsblase direkt oder in einem in die Kondensationsleitung der Blase eingebauten Zersetzungsrohre vorgenommen, zu hohe Temp. muß hierbei wegen B. von cycl. Verbb. vermieden werden. Die Ausbeute beträgt ca. 40% Paraffinöl u. 50% Koks. (Petroleum 19. 939—41. 1923. Cosel O.-S.)

FRANCKENSTEIN.

**B. Heinzlmann**, *Die Destillation von Petroleum und dergleichen*. Vf. bringt eine ausführliche Zusammenstellung der wichtigsten Patente aus dem Gebiete der Dest., Raffination u. Entwässerung von Petroleum, Teer, Benzol u. dgl. (Apparaturbau 35. 69—73. 77—80. 89—94. 101—104. 113—116.)

FRANCKENSTEIN.

**Ebel**, *Feuerungsuntersuchungen mit besonderer Berücksichtigung minderwertiger Steinkohle*. Bei den bisher üblichen Berechnungsweisen des Feuerungswirkungsgrads aus der Rauchgasanalyse entstehen nach Ansicht des Vfs. nicht unerhebliche Fehler durch Nichtberücksichtigung der unverbrannten Rückstände in Asche u. Schlacke, in Flugkoks u. Rußbildung. Er sucht deshalb durch neue Berechnungsmethoden, ausgehend ebenfalls von der Rauchgasanalyse, diese Fehler zu vermeiden. Die entwickelten Zusammenhänge zwischen Brennstoff u. Rauchgaszus. werden durch Kurvenblätter u. zeichnerische Hilfsmittel erläutert. (Die Wärme 46. 439 bis 442. 451—54. 462—65. 472—74. 1923. Essen.)

NEIDHARDT.

**Otto Brandt**, *Neuere Abgasausnutzungsanlagen zur Gewinnung von Dampf, Warmwasser und Warmluft*. (Die Wärme 46. 479—82. 1923. — C. 1923. IV. 898.)

NEIDHARDT.

**Walter E. Trent**, übert. an: Trent Process Corporation, Washington, *Anreichern kohlehaltiger Stoffe*. Zwecks Abscheidung aschebildender Beimengungen werden Kohlen oder Kohle enthaltende M. fein gepulvert u. mit W. u. Bzl.,

Petroleum, Gasolin o. dgl. kräftig verrührt, wobei die aschebildenden Stoffe in die wss. Schicht gehen, während die Kohle sich mit den organ. Zusätzen vereinigt. (A. P. 1420164 vom 6/3. 1920, ausg. 20/6. 1922.) KÜHLING.

Thomas M. Chance, Philadelphia, Pa., *Verbinden körniger Massen*. Nicht verkokende Stoffe, zweckmäßig zum Teil in körniger, zum Teil in feinerer Form, werden mit verkokbarer Kohle auf Temp. erhitzt, bei denen die Verkokung der letzteren eintritt. Die durchschnittliche Größe der Kohleteilchen soll hierbei geringer sein als die der nicht verkokbaren Anteile, letztere zu nicht mehr als 40% in dem Erzeugnis vorhanden sein, u. die Menge der feineren Teile des nicht verkokbaren Stoffes soll etwa das doppelte der gröberen Teile dieses Stoffes betragen. (A. PP. 1471645, 1471646 u. 1471647 vom 27/9. 1920, ausg. 23/10. 1923.) KÜ.

Jegor Israel Bronn, Charlottenburg, *Behandlung von Koksofengasen*. Die Gase werden mit Ausnahme des in ihnen enthaltenen H<sub>2</sub> durch Abkühlung unter Druck verflüssigt, worauf aus der Fl. die einzelnen Gase durch fraktionierte Dest. gewonnen werden. Vor der Verflüssigung können die Gase durch eine Salzlsg., A. oder Aceton geleitet werden, um aus ihnen CO<sub>2</sub> u. Äthylen zu entfernen. Wenn man das von CO<sub>2</sub> usw. befreite Gasgemisch auf -150° bei 30 Atmosphären Druck abkühlt, so werden dabei die in dem Gas enthaltenen C-Verbb. wie CH<sub>4</sub>, CO usw. verflüssigt. In der Fl. sind geringe Mengen von H<sub>2</sub> u. N<sub>2</sub> gel. Die Fl. liefert, wenn bei gewöhnlicher Temp. der auf ihr lastende Druck teilweise verringert wird, stark komprimierte Gase von hoher Leucht- u. Heizkraft, die statt Ölgas oder C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> verwendet werden können. Das in dem Gas enthaltene nicht verflüssigte Gemisch von H<sub>2</sub> u. N<sub>2</sub> dient zur Herst. von NH<sub>3</sub> o. dgl. (E. P. 146839 vom 5/7. 1920, ausg. 5/1. 1922. D. Prior. 24/10. 1914 u. E. P. 147051 [Zus.-Pat.] vom 6/7. 1920, ausg. 12/1. 1922. D. Prior. 21/11. 1914.) RÖHMER.

Edouard Bouchaud-Praceiq, Paris, *Pulverförmiger Brennstoff, der eine als hydraulisches Bindemittel verwendbare Asche liefert*. (E. P. 173504 vom 21/12. 1921, Auszug, veröff. 22/2. 1922. F. Prior. 24/12. 1920. — C. 1923. II. 698.) RÖHMER.

Harry Mackenzie Ridge und William Richard Hodgkinson, London, *Reinigen und Entschwefeln von Mineralölen*. Man bringt die fl. oder verdampften Öle in innige Berührung mit Mischungen von Metallen, Cu, Zn, Cd, Fe mit ihren Oxyden, Halogeniden oder Oxychloriden; besonders geeignet ist teilweise oxydiertes Cu, z. B. Cu-Späne, die kurze Zeit an der Luft oxydiert sind, oder granuliertes CuO, das teilweise reduziert wurde. Man kann die Metalle u. Oxyde auf einen Träger, Bauxit, Bimsstein niederschlagen. (E. P. 203354 vom 4/3. 1922, ausg. 4/10. 1923.) FRANZ.

## XX. Schieß- und Sprengstoffe; Zündwaren.

David J. Price und Robert M. Baker, *Gefahren von entzündbarem Staub, erläutert an einer kürzlich stattgefundenen Explosion von Aluminiumstaub*. Vf. beschreibt eine umfangreiche Explosion von Al-Staub in einer Druckerei, wo Bronzebuchstaben aufgedruckt wurden, hervorgerufen durch elektr. Funken des Motors vom Staubsauger. Die Al-Bronze enthält ca. 90% Al. Um die Explosionsfähigkeit herabzusetzen, werden der Al-Bronze 10% MgCO<sub>3</sub> beigemischt. Es werden einige Verss. zur Best. der Zündbarkeit von verschiedenen Staubsorten besprochen. (Chem. Metallurg. Engineering 29. 878—82. 1923. Washington, D. C.) FRANCKENSTEIN.

Arthur Samuel O'Neil und Raymond Royal Evans, Springfield, Ill., übert. an: Western Cartridge Co., Del., *Herstellung von Schießpulver*. Eine innige Mischung von gelatinierter Nitrocellulose mit einer W. u. A. enthaltenden Schwarzpulverpaste wird durch eine Strangpresse gedrückt, worauf das erhaltene Prod. in

geeigneter Weise gekörnt wird. (A. P. 1464012 vom 11/4. 1921, ausg. 7/8. 1923.) OELKER.

**William B. Sturgis**, Joplin, Mo., übert. an: **General Explosives Co.**, Chicago, Ill., *Sprengstoff*, welcher aus Dinitrochlorhydrin, Nitroglycerin u. einem nitrierten Kohlehydrat besteht, welcher das Nitroglycerin nicht gelatiniert. (A. P. 1463980 vom 23/7. 1919, ausg. 7/8. 1923.) OELKER.

**Walter O. Snelling**, Allentown, Pa., übert. an: **Trojan Powder Co.**, New York, *Sprengstoff*, welcher als Hauptbestandteil ein explosives Nitrat u. außerdem ein wasserhalt. Calciumborat enthält. (A. P. 1464667 vom 6/8. 1919, ausg. 14/8. 1923.) OELKER.

**Sereno G. Norton**, Kenvil, N. J., übert. an: **Hercules Powder Company**, Wilmington, Del., *Sprengstoff*, welcher aus einer stabilisierten Mischung von Trinitroglycerin u. nitrierter Xylose besteht. (A. P. 1466147 vom 11/7. 1922, ausg. 28/8. 1923.) OELKER.

**Les Petits Fils de François de Wendel & Cie.**, Frankreich (Moselle), *Sprengstoff aus verflüssigtem Sauerstoff oder verflüssigter Luft*, welcher außerdem Absorptionsmittel, wie Mehl, Holzmehl, Korkpulver, Torf etc. mit oder ohne Zusatz von Metallpulvern, einen KW-stoff, wie Anthracen, Naphthalin u. flammenerstickende Salze, z. B. NaCl, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, etc. enthält. Beim Gebrauch füllt man den Sprengstoff in eine Patronenhülse aus indifferentem Stoff, welcher mit W. imprägniert wird. (F. P. 556447 vom 22/9. 1922, ausg. 20/7. 1923.) OELKER.

**Hermann Staudinger**, Zürich, *Darstellung von Sprengmitteln*. Es wird eine Substanz, welche sich mit Alkalimetallen unter Freiwerden erheblicher Energiemengen umsetzen kann, mit diesen zusammengebracht. Als derartige Substanzen kommen in Betracht Halogenverbb., soweit sie nicht Haloidsalzcharakter haben, indifferente O-Verbb. u. neutrale S-Verbb., CHCl<sub>3</sub>, CCl<sub>4</sub>, SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CS<sub>2</sub>, usw. Die beiden Substanzen werden z. B. in getrennten Ampullen, die dünnwandig u. leicht zertrümmerbar sind, zusammengebracht, deren Wandungen dann bei der Verwendung zum Sprengen durch Stoß oder Schlag zerstört werden. (Schwz. P. 100199 vom 21/6. 1922, ausg. 16/7. 1923.) OELKER.

**Hermann Staudinger**, Zürich, *Initialzündung von Sprengstoffen*. Man bringt zu dem Sprengstoff mindestens ein Alkalimetall hinzu u. führt auf geeignete Weise eine intensive Berührung des Alkalimetalls mit dem Sprengstoff herbei, wodurch die Detonation ausgelöst wird. — Die Umsetzung der Alkalimetalle mit den Sprengstoffkomponenten (Nitraten, Chloraten, Nitrokörpern) oder Sprengstoffmischungen erfolgt so intensiv, daß auch sehr unempfindliche Sprengstoffe, die mit den bisher üblichen Initialzündern nicht zur Explosion zu bringen waren, leicht zur Detonation kommen. (Schwz. P. 100200 vom 21/6. 1922, ausg. 16/7. 1923.) OELKER.

**Hans Rathsburg**, Fürth, *Initialsprengstoff*. (A. P. 1470104 vom 19/10. 1921, ausg. 9/10. 1923. — C. 1923. II. 1009.) OELKER.

**Wilhelm Eschbach**, Deutschland, *Herstellung von Sprengkapseln*. Um bei der Herst. von Sprengkapseln, deren sekundäre Ladung aus Tetramethylanilin u. deren darüber liegende primäre Ladung aus Knallquecksilber besteht, Al oder Al-Legierungen als Material für die Hülsen verwenden zu können, umgibt man das Knallquecksilber mit einer besonderen, aus einem anderen Material, wie Cu, Celluloid o. dgl. bestehenden Hülle, welche von dem Knallquecksilber nicht angegriffen wird. (F. P. 554734 vom 3/8. 1922, ausg. 15/6. 1923.) OELKER.

**Jules Sejournet**, Frankreich, *Pulverförmige Legierungen*. (F. P. 559903 vom 16/3. 1922, ausg. 24/9. 1923. — C. 1923. IV. 307.) KÜBLING.