

Chemisches Zentralblatt.

1924 Band I.

Nr. 8.

20. Februar.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

—, *William Thomson* †. Nachruf auf den 1851 in Glasgow geborenen u. am 4. Oktober 1923 in Manchester verstorbenen Forscher. (Nature 112. 697—98. 1923.)

BECKER.

Gustav Embden, Alexander Ellinger. Nachruf auf den 1870 in Frankfurt a. M. geborenen, hervorragenden Pharmakologen. Aufführung seiner wichtigsten Arbeiten. (Dtsch. med. Wchschr. 49. 1450—51. 1923. Frankfurt a. M.)

FRANK.

J. R. Partington, Frühere griechische Chemie. Histor. u. literar. Betrachtung. (Nature 112. 590. 1923.)

BECKER.

Rudolf Wegscheider, Die erste Kenntnis des roten Phosphors. (Vgl. WUNDERLICH, Chem.-Ztg. 47. 297; C. 1923. III. 801). SCHRÖTTER hat den roten P zum ersten Mal rein dargestellt und das Verf. zur techn. Darst. gefunden. (Chem.-Ztg. 48. 6.)

JUNG.

Joseph John Thomson, Das Elektron in der Chemie. In einer Reihe von Vorlesungen gibt Vf. erst die Anordnung der Elektronen in Atomen u. berechnet die Abstände der Elektronen vom positiven Kern im 1, 2, 3 usw. -Elektronenatom. Im allgemeinen können die Elektronen auf mehr als einem Wege in stabilem Gleichgewicht angeordnet werden u. obwohl nur eine besondere Anordnung die absol. kleinste potentielle Energie haben kann, so ist doch für einige Fälle der Unterschied zwischen dieser Konfiguration u. einer anderen sehr klein, was wohl beim *Stickstoff* zutrifft, wo dann bei der gewöhnlichen inerten Form 5 Elektronen ungefähr in der gleichen Entfernung vom Kern angeordnet sind, während beim aktiven N ein Elektron ca. 4mal so weit vom Kern entfernt ist als die übrigen vier — ähnlich der Anordnung bei den Alkalimetallen. — Die Elektronenkonfiguration im Atom wird bekräftigt durch Unterss. mit Röntgen- wie auch mit α -Strahlen. — Weiterhin bespricht Vf. die Atomradien der einzelnen Elemente, das Ionisierungspotential, die Dielektrizitätskonstante (vgl. Philos. Magazine [6] 46. 497; C. 1923. III. 1260), die Anordnung von Atomen zu Molekülen u. die Anordnung von Elementen u. chem. Verb., wo als Beispiele angeführt sind NH_4Cl , CO , NO , NO_2 , ClO_2 , C_6H_6 (das Modell des Vfs. entspricht der zentr. Formel von ARMSTRONG u. BAYER) u. HF . — Dann geht Vf. über zu polaren Molekülen, bei denen das Zentrum der positiven Ladungen nicht mit dem der negativen zusammenfällt, was durch Best. der Dielektrizitätskonstante ermittelt wird. Bei der Anordnung der Elektronen der Außenschale in Oktetts wird eingegangen auf die Konfiguration von Kohlenstoffketten, von *Oson* — von dem 2 Formen möglich wären — von CO_2 u. weiterhin die Elektronenverteilung in einigen typ. Verb. angegeben u. die Beziehung zwischen chem. Konst. u. physikal. Eigenschaften erörtert. Nebenvalenzen, Molekularverb. u. Wernersche Koordinationszahlen werden am CaCl_2 u. andern Beispielen nach der Elektronentheorie erläutert u. im Anschluß daran auf die elektrolyt. Dissociation eingegangen.

Der Mechanismus der chem. Verb. wird an Gasen betrachtet, insbesondere in Hinsicht auf die Mitwirkung polarer Verb. wie Wasserdampf oder NH_3 , oder auf die katalyt. Wrkg. von Metalloberflächen, u. die B. von elektr. Doppelschichten erklärt. Ausgehend von der Annahme besonders aktiver Elektronenkonfigurationen

bei einzelnen Elementen wird auf die Thielesche Partialvalenzentheorie u. die Keto-Enolumlagerung exemplifiziert. Die Ausstrahlung von Licht bei chem. Rkk. wird besprochen u. auf homologe Elemente mit variabler Valenz eingegangen wie auch auf O_2 in Bezug auf seine magnet. Eigenschaften u. ferner auf den Diamagnetismus chem. Verb. — Die Elektronentheorie der Verknüpfung von Molekülen zu festen Körpern geht aus von der röntgenograph. Unters. der Kristallstruktur von W., u. W. L. BRAGG u. kommt bei den Beispielen hauptsächlich auf die Verhältnisse bei den Metallen (vgl. Philos. Magazine [6] 43. 721. 44. 657; C. 1922. III. 216. 1923. III. 280). Es wird die Oberflächenspannung bei Na zu 432 erg/qcm berechnet u. der Übergang von elektr. Ladungen von gasförmigen Ionen auf metall. Elektroden erörtert. Der Ausdruck für die potentielle Energie von festen Körpern wird dann verwertet bei der Theorie von intermetall. Verb. u. Legierungen. (Journ. Franklin Inst. 195. 593—620. 737—85. 196. 1—29. 145 bis 180. 1923. Cambridge, England.)

BEHRLE.

F. A. H. Schreinemakers, *In-, mono- und plurivariante Gleichgewichte*. XXIV. *Komponenten und Komposanten*. (XXIII. vgl. Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 32. 225; C. 1923. III. 1293.) Die Zus. einer Phase F eines Vierstoffsystems kann ausgedrückt werden durch die Gleichung:

$$F = xX + yY + zZ + (1 - x - y - z)U \quad \dots \quad (1)$$

wenn X, Y, Z u. U die Komponenten sind, oder durch die Gleichung:

$$F = mM + nN + pP + (1 - m - n - p)Q \quad \dots \quad (2)$$

wo M, N, P u. Q willkürliche Phasen des Vierstoffsystems sind. Die Phasen M, N, P u. Q nennt Vf. die Komposanten des Systems. Stellt man die Zus. der Phase F durch (1) dar, so sind das thermodynam. Potential, die freie Energie usw. Funktionen von x, y, z ; drückt man aber die Zus. durch (2) aus, so sind das thermodynam. Potential usw. Funktionen von m, n, p . Die Beziehungen zwischen beiden Arten von Gleichungen werden abgeleitet. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 32. 825—32. 1923. Leiden.)

SAHMEN.

W. H. Rodebush, *Eine statische Theorie monomolekularer Reaktionen*. Vf. nimmt an, daß bei einer monomolekularen Rk. nur diejenigen Moll. reagieren, die z. B. durch heftigen Zusammenprall eine gewisse „kritische“ Energiemenge aufgenommen haben, welche einen großen Überschub gegenüber der mittleren Energie der Moll. darstellt. Auf Grund der kinet. Theorie entwickelt Vf. für k die Gleichung:

$$k = \frac{dN}{N} = \frac{1\sqrt{E_0 RT}}{N_h \sqrt{\pi}} \cdot e^{-\frac{E_0}{RT}}$$

Vf. prüft die Gleichung an Unterss. TOLMANS (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 269; C. 1921. III. 1305) über Aktivierungswärmen. Die berechneten Zahlen stimmen mit den experimentell ermittelten sehr gut überein. Weiterhin dehnt Vf. seine Theorie auf die Verdampfung monomolekularer Fl. aus. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 606—14. 1923. Urbana [Illinois], Univ.)

K. LINDNER.

F. O. Rice, *Eine Theorie der chemischen Aktivität*. (Vgl. RICE u. LEMKIN, Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1896; C. 1923. III. 1585.) Sowohl die Theorie von ARRHENIUS (Ztschr. f. physik. Ch. 4. 226 [1889]) als auch die Strahlungstheorie fordern, daß jede Rk. ihren besonderen Temp.-Koeffizienten hat, der von der Aktivierungswärme der betreffenden Verb. abhängt. Dagegen geht aus Verss. des Vfs. u. anderer Autoren hervor, daß er für viele Rkk. innerhalb der Fehlergrenzen gleich ist. Es wird deshalb angenommen, daß bei der Katalyse von Rkk. durch Säuren oder Basen nicht die umzusetzende Verb. in einer aktiven u. einer inaktiven Form existiert, sondern die katalysierenden Ionen. In der Lsg. einer Säure oder Base sind die meisten Ionen hydratisiert, einige unhydratisiert; nur letztere sind katalyt. wirksam, die hydratisierten höchstens ganz schwach. Die Ionisation einer

Säure verläuft nach der Theorie des Vfs. gemäß: 1. $HX + nH_2O \rightleftharpoons HX \cdot nH_2O$; 2. $HX \cdot nH_2O \rightleftharpoons (H \cdot aH_2O)' + (X \cdot bH_2O)'$; 3. $(H \cdot aH_2O)' \rightleftharpoons H' + aH_2O$, wo $n = a + b$. Ein analoges Schema gilt für Basen. Bei starken Säuren wird durch Steigerung der Temp. Gleichung 3. begünstigt, bei mäßige starken u. schwachen Säuren, die nur teilweise dissoziiert sind, wird die exotherme Rk. 2. zurückgedrängt u. so die Begünstigung von 3. teilweise kompensiert. Der Temp.-Koeffizient muß also hier kleiner sein als bei starken Säuren, was mit der Erfahrung übereinstimmt. Bei Verseifungen sind wahrscheinlich nur die Zusammenstöße von unhydratisierten H-Ionen mit hydratisierten Moll. des Esters, Amids usw. wirksam. Ist die Hydrationswärme der betreffenden Verb. Null, so muß der Temp.-Koeffizient ebenso groß sein wie z. B. der der früher untersuchten Rk. $CH_3 \cdot COCH_3 + J_2 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2J + HJ$, nämlich 3,08; ist sie positiv, wie bei den meisten Estern, so sinkt bei Erhöhung der Temp. die Konz. der hydratisierten Moll., der Temp.-Koeffizient ist kleiner — in Übereinstimmung mit vielen Versuchsergebnissen, die Werte zwischen 2,2 u. 2,5 lieferten, stets bezogen auf K_{85}/K_{25} . Da er für Rohrzucker 4 beträgt, wird angenommen, daß dessen Hydrolyse endotherm verläuft. Ganz analoge Betrachtungen werden für die Basen angestellt u. ebenfalls durch experimentelle Daten erhärtet. — W. enthält gleichviel H- u. OH-Ionen; da aber die H-Ionen die viel größere Hydratisierungstendenz haben, wirkt W. katalyt. basisch. Setzt man soviel Säure zu, bis gleichviel unhydratisierte H- u. OH-Ionen vorhanden sind, so wird man das Minimum der katalyt. Wirksamkeit haben, das nach Verss. von KARLSSON (S. 636) u. DAWSON u. POWIS (Journ. Chem. Soc. London 101. 1503; C. 1912. II. 1725) bei $p_H = 4,7-5,1$ liegt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 2808 bis 2820. 1923. New York, Univ.) HERTER.

A. S. Russell, *Eine Berechnung der Atomgewichte der Isotopen*. Vf. vergleicht die von ASTON experimentell bestimmten At.-Geww. der Isotopen mit seinen eigenen theoret. Berechnungen u. findet genügend gute Übereinstimmung der Werte. (Nature 112. 588—89. 1923. Oxford.) BECKER.

Mituo Yamada, *Über die Oberflächenenergie der Krystalle und die Krystallformen*. Vf. leitet eine Methode ab, welche es erlaubt, die BORN u. STERNschen (Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss. Berlin 1919. 910; C. 1920. I. 109) Berechnungen der Oberflächenenergie eines Krystalls zu erweitern. Dies führt zu der Annahme, daß polyedr. Krystallformen u. das Rationalitätsgesetz unmittelbare Ergebnisse der Kleinheit des Wirkungsbereichs der Atome sind. Desgleichen läßt sich die Spaltbarkeit aus atomarer Wrkg. erklären. (Physikal. Ztschr. 24. 364—72. 1923.) BECKER.

Nelson W. Taylor und Joel H. Hildebrand, *Löslichkeit VIII. Löslichkeitsverhältnisse einiger Gase*. (VII. vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 2172; C. 1922. I. 1391.) Vf. bestimmen die *Löslichkeit von Cl₂* in einigen Medien, deren Zahl sie infolge der Polarität des Cl₂ auf die nicht reagierenden Lösungsm. SiCl₄, CCl₄, C₂H₄Br₂ u. Heptan beschränken. Der Cl₂-Strom wird durch Verdampfen des fl. Elementes erzeugt. Die Untersuchungstemp. sind 0, 20 u. 40°. Die analyt. Best. werden durch Rk. mit KJ-Lsg. u. Titration des gebildeten J mittels Na₂S₂O₃ ausgeführt. Die Messungen in Heptan bei 20 u. 40° können wegen der eintretenden chem. Rk. nicht ausgeführt werden. Genaue Messungen in SiCl₄ bei 20 u. 40° lassen sich wegen J-Einschluß durch kolloidale SiO₂ nicht ausführen. Messungen in C₂H₄Br₂ bei 0° sind wegen des hohen F. 9,5° des Lösungsm. nicht möglich. RAOULTS Gesetz $N = p/p_0$ — N ist der Molenbruch des gel. Gases, p sein Partialdruck u. p_0 der Dampfdruck des fl. Gases bei der Beobachtungstemp. — ist gut erfüllt. Der innere Druck steigt in der Reihenfolge Heptan, SiCl₄, CCl₄, Cl₂, C₂H₄Br₂ an. Die Messungen erweisen, daß die Löslichkeiten parallel mit der Differenz der inneren Drucke abnehmen.

Vf. diskutieren ihre Ergebnisse zusammen mit anderen Daten über Gefrier-

punktdepressionen in fl. Cl u. stellen Übereinstimmung mit ihrer bereits früher entwickelten Löslichkeitstheorie fest. Weiter stellen Vf. Löslichkeitsdaten für H_2 , N_2 , O_2 , CO , CO_2 , N_2O , Cl_2 , $COCl_2$, Ra-Emanation u. Ac-Emanation tabellar. zusammen u. diskutieren die Zusammenhänge zwischen Löslichkeit, relativem inneren Druck u. DE. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 682—94. 1923. Berkeley [Cal.], Univ.)

K. LINDNER.

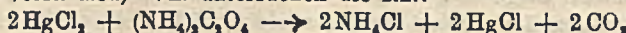
N. B. Dhar, *Katalyse XVIII. Bemerkungen über die Erscheinungen der Induktion.* (XVI. vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 122. 151; C. 1923. I. 570.) Vf. bespricht an Hand einiger katalyt. Rkk. den Einfluß der H^+ der einen reagierenden Komponente. Von diesem Gesichtspunkt aus erörtert Vf. die Beschleunigung der Rk. zwischen HJ u. HJO_2 durch die H^+ in Ggw. von $NaHSO_4$. Die positive Wrkg. der Temp., die die chem. Umwandlung beschleunigt, wird durch die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit infolge sinkender $[H^+]$ aufgehoben. Die Ergebnisse über den Einfluß von NaF u. Na_2SO_4 auf die Rk. zwischen $H_2C_2O_4$ u. $H_2Cr_2O_7$ deutet Vf. durch Hydrolysenerscheinungen. Der Verlauf der Landoltrk. zwischen HJO_2 u. H_2SO_4 ist auch von dem immer stärker werdenden Auftreten der H^+ abhängig, das sich dadurch erklärt, daß die entsprechend:



gebildete H_2SO_5 eine stärkere Säure als die vorher vorhandene H_2SO_4 ist. Die H^+ beeinflussen dann die Sekundärkk. zwischen HJ u. HJO_2 . Die Rk. verläuft also autokatalyt., wenn auch so noch nicht völlig das plötzliche Auftreten von J nach der Induktionsperiode erklärt wird. Während H_2SO_5 , As_2O_5 u. $SnCl_4$ eine Gruppe gleichartiger Reduktionsmittel für HJO_2 im Sinne der beschriebenen Erscheinung bilden, zeigen $FeSO_4$, $K_4Fe(CN)_6$, HNO_2 , Hydrazinchlorid, Hydroxylaminchlorid, Zn usw. n. Verb. Sie machen J allmählich frei u. lassen einen n. Einfluß der Temp. auf die Rk. erkennen. Ein weiteres Beispiel für Rkk. mit Induktionsperioden ist die B. von Sb_2S_3 aus $SbCl_3 + Na_2S_2O_8 + HCl$. Beim Erhitzen erscheint schnell ein glänzend roter Sb_2S_3 -Nd.; wird nicht erhitzt, so erfordert das Auftreten des orange gefärbten Nd. gewisse Zeit, die von der Konz. der Komponenten abhängt. Pt u. Pd eignen sich als Katalysatoren nach WILLSTÄTTER u. WALDSCHMIDT-LEITZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 113; C. 1921. I. 758) nur, wenn sie nicht völlig von O_2 befreit sind. Die Autoren deuten dies durch Entstehung einer intermediären Verb. des Pt , die gleichzeitig Oxyd u. Hydrid ist. Vf. glaubt, daß bei Hydrierungen H_2 erst mit dem okkludierten oder adsorbierten O_2 des Katalysators reagiert. Diese chem. Wrkg. induziert dann die eigentliche Hydrierung. Die Rk. zwischen H_2 u. O_2 ist primär, die induzierte Hydrierung sekundär. Auch die Red. von alkal. Permanganatlsg. zu Manganat durch ein explodierendes H_2 - O_2 -Gemisch, die VENKATARAMAIAH (vgl. auch Proc. Science Assoc., Maharadjahs College, Vizianagram 1923. Febr. 1; C. 1923. I. 1479) auf akt. H zurückführt, hält Vf. für eine Induktionserscheinung. Die chem. Rk. zwischen H_2 u. O_2 induziert die an sich sehr langsame Red. des Permanganates durch H_2 . (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 128. 207—11. 1923.)

K. LINDNER.

A. K. Sanyal und N. B. Dhar, *Katalyse XIX. Photochemische Katalyse.* (XVIII. vgl. vorst. Ref.) Vf. untersuchen die Rk.:



im Sonnenlicht bei 25° . Die $HgCl_2$ -Lsg. sind 0,04-n., die $(NH_4)_2C_2O_4$ -Lsgg. 0,3-n. u. 0,6-n. Die Rk. ist in bezug auf $HgCl_2$ nullmolekular, in bezug auf $(NH_4)_2C_2O_4$ monomolekular. Die Gesamtrk. ist also im Licht monomolekular, während nach den Unterss. DHARS (Journ. Chem. Soc. London 111. 750; C. 1918. I. 612) dieselbe Rk. im Dunkeln bimolekular verläuft. Die Rk. zwischen $FeCl_2$ u. $(NH_4)_2C_2O_4$ verläuft nach vorläufigen Verss. in bezug auf $FeCl_2$ monomolekular. Im Gegensatz zur ersten Rk. nehmen die Geschwindigkeitskoeffizienten bei zunehmender

($\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ -Konz. ab. Wird die Rk. im Licht eingeleitet, so schreitet sie im Dunkeln fort. Die Geschwindigkeit der Rk. ist im Dunkeln selbst bei sd. Lagg. so gering, daß sie nicht gemessen werden kann. Die Salze von Fe^{++} , Fe^{+++} , Al^{+++} , Ni^{++} , Co^{++} , U, Cr u. Mn wirken bei den erwähnten Rkk. als positive Katalysatoren; Cl, Br u. Na_2SO_3 wirken als negative. Gelatine verzögert die erste Rk. Die katalyt. Aktivität erreicht bei zunehmender Konz. des Katalysators ein Maximum, um bei weiterer Zunahme der Konz. wieder abzunehmen. $\frac{1}{1000}$ -n. FeCl_2 -Lsg. wirkt aktiver als $\frac{1}{100}$ -n. FeCl_3 -Lsg. Eine merkliche katalyt. Wrkg. rufen $1,5 \cdot 10^{-4}$ g Mn, $1 \cdot 10^{-3}$ g U u. $5 \cdot 10^{-3}$ g Al hervor.

Weiter untersuchen Vf. die Einw. von trop. Sonnenlicht auf feste Stoffe. Bei vielen Verbb. werden in kurzer Zeit sichtbare Farbänderungen bemerkt. *Pb-Salze*: PbBr_2 (nach wenigen Min.), PbCO_3 (10 Stdn.), PbI_2 (20 Stdn.), PbO (25 Stdn.), Pb -Benzoat (50 Stdn.), Pb -Oxalat (65 Stdn.) u. Pb -Rhodanid (85 Stdn.). Auch eine Reihe von *Bi-* u. *Hg-Verbb.* sind lichtempfindlich insbesondere Bi -Oxalat (nach wenigen Min.) u. Bi -Oxychlorid (nach wenigen Stdn.). Geringere Lichtempfindlichkeit zeigen CuI , CuCNS , CdBr_2 u. Mn -Oxalat (35—100 Stdn.). Verunreinigungen katalysieren die Lichtempfindlichkeit stark, besonders wenn sie dasselbe negative Radikal besitzen wie die lichtempfindliche Substanz. Die Lichtempfindlichkeit ist für $\text{PbBr}_2 + \text{KBr}$ -Spuren $>$ $\text{PbBr}_2 + \text{Pb}$ -Acetat-(Nitrat)-Spuren $>$ PbBr_2 . Frisch gefällte Substanzen sind lichtempfindlicher als solche, die in der Fällungsfl. 20 bis 25 Min. gekocht oder bereits längere Zeit aufbewahrt wurden. Feuchte Stoffe werden bei gleichem Reinheitsgrad schneller verändert als trockene, wenn sie nicht deutlich kristallisiert sind (z. B. Ag -Verbb. u. Bi -Oxychlorid). Dagegen werden kristallisierte Substanzen in trockenem Zustande schneller beeinflußt als in feuchtem. Bi -Oxychlorid verliert bei 75-std. Belichtung 0,8—1% Cl, Bi -Oxalat ist phototrop u. gewinnt seine weiße Farbe durch Erhitzen im Dunkeln wieder. Bei 35-std. Belichtung verliert die Verb. von 6 Moll. H_2O 3 Moll., PbBr_2 verliert bei 75-std. Belichtung 8—10% Br. — Zum Schluß untersuchen Vf. die Einw. des trop. Sonnenlichtes auf Gasgemische. $\text{CO} + \text{O}$, vereinigen sich bei 30-std. Belichtung im geschlossenen Rohr zum Teil zu CO_2 . $\text{NH}_3 + \text{O}$, bilden bei 20-std. Belichtung teilweise N_2 u. H_2O . Feuchtes CO_2 verwandelt sich bei 75-std. Belichtung nachweisbar in Formaldehyd. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 128. 212—17. 1923. Allahabad, Indien.)

K. LINDNER.

N. R. Dhar, *Katalyse*. XX. *Die Beziehung zwischen der Ordnung einer Reaktion und ihrem Temperaturkoeffizienten.* (XIX. vgl. vorst. Ref.) Vf. bespricht an Hand zahlreicher Arbeiten den Zusammenhang zwischen der Ordnung der Rk. u. dem Temp.-Koeffizienten. Es ergeben sich für die Reaktionsordnungen nachfolgende Temp.-Koeffizienten zwischen 25 u. 35°: nullmolekular; 4,40; halb molekular; unbekannt; monomolekular; 4,15; pseudomonomolekular; 3,84; bimolekular; 3,02; trimolekular; 2,02; quadrimolekular; 1,79; komplex (polymolekular); 1,78. Die Temp.-Koeffizienten — zum Teil Mittelwerte aus 50 Rkk. — nehmen also mit zunehmender Reaktionsordnung ab. Die pseudomolekularen Rkk. hält Vf. für langsame bimolekulare Rk. Infolge Ggw. eines Überschusses von einem der reagierenden Stoffe scheinen sie monomolekular zu sein. Aus diesem Grunde sind auch die Temp.-Koeffizienten verhältnismäßig hoch. An Hand dieser Rkk. weist Vf. nach, daß die beiden maßgebenden Faktoren für den Temp.-Koeffizienten einer chem. Rk. ihre Geschwindigkeit u. ihre wirkliche — nicht scheinbare — Ordnung sind. Zum Schluß erörtert Vf. die Kinetik einiger therm. u. photochem. Rkk., deren Ordnung null- u. halb molekular ist. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 128. 218—28. 1923.) K. LINDNER.

N. R. Dhar, *Katalyse*. XXI. *Neutralsalzwirkung.* (XX. vgl. vorst. Ref.) *Neutralsalze* beeinflussen die Reaktionsgeschwindigkeit in vielen Fällen, während Nicht-elektrolyten in der Regel keinen derartigen Einfluß ausüben. Vf. bespricht eigene

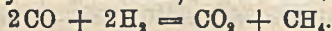
Ergebnisse (vgl. Ann. de Chimie [9] 11. 205; C. 1919. III. 629) in Zusammenhang mit anderen Unterss. über die Neutralsalzwirkg. Die Rk. zwischen $H_2C_2O_4$ u. $H_2Cr_2O_7$ wird durch KNO_3 , $NaNO_3$, NH_4NO_3 u. KCl schwach beschleunigt, durch $NaCl$, NH_4Cl , $LiCl$, $MgCl_2$, $CdCl_2$, $ZnSO_4$, $CoSO_4$, $NiSO_4$, $(NH_4)_2SO_4$, $SrSO_4$, Na_2SO_4 , $MgSO_4$, NaF u. $K_2C_2O_4$ verzögert. Die Neutralsalzwirkg. ist in verd. Lsgg. am deutlichsten. Die Wirkg. der Sulfate beruht auf der B. unwirksamer $Cr_2O_7^{--}$ u. $C_2O_4^{--}$ -Ionen. Im allgemeinen ist die Neutralsalzwirkg. spezif. Natur. In ähnlicher Weise bespricht Vf. die Rkk. zwischen Na-Formiat u. J, Na-Formiat u. $HgCl_2$ u. Na-Formiat u. $AgNO_3$. Die Neutralsalzwirkg. ist auch hier meist spezif. Natur. Die Temp.-Koeffizienten der Rkk. werden in den meisten Fällen durch den Neutralsalzsatz nicht geändert. Die Reaktionsordnung bleibt also die gleiche. Nur in wenigen Fällen findet eine Verringerung der Temp.-Koeffizienten statt, die sich durch Hydrolyse der betreffenden Salze erklärt. Vf. erörtert die Neutralsalzwirkg. im Zusammenhang mit der dualen Theorie der Säurekatalyse, dem Anwachsen der Ionisation des aktiven Stoffes, der Zunahme der DE. des Lösungsm. u. Viscositätsvermehrungen, ohne eine ausreichende quantitative Erklärung zu finden. Qualitativ läßt sich die Neutralsalzwirkg. durch die Vermehrung der $[H^+]$ sowie durch Vergrößerung des osmot. Druckes u. der Gefrierpunktserniedrigung erklären. Zum Schluß vergleicht Vf. die Neutralsalzwirkg. bei physiolog., chem. u. physikal. Umwandlungen. Es lassen sich weitgehende Analogien in der Wirkungsweise der verschiedenen Anionen u. Kationen feststellen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 128. 229—40. 1923. Allahabad, Indien.)

K. LINDNER.

N. B. Dhar und N. N. Mitra, *Induzierte Reaktionen und negative Katalyse*. Über gekoppelte Rkk. vgl. Chem. News 123. 315 (C. 1922. I. 1220). Bei Oxydationsvorgängen tritt die Erscheinung der negativen Katalyse dann auf, wenn der Katalysator selbst oxydierbar ist. Zu ihrer Erklärung wird die Hypothese der B. eines komplexen Zwischenprod. aufgestellt. Aus eigenen Experimenten u. Angaben in der Literatur kommen Vff. zu dem Schluß, daß ein chem. Vorgang immer nur einen chem. Vorgang vom gleichen Typus induzieren kann. (Trans. Faraday Soc. 17. 676—80. 1922. Allahabad, Indien.)

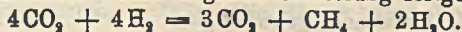
JOSEPHY.

E. F. Armstrong und T. P. Hilditch, *Eine Studie über katalytische Wirkungen an festen Oberflächen*. X. Die Reaktion von Kohlenoxyd und Wasserstoff, bedingt durch Nickel bei relativ niedrigen Temperaturen. — Eine praktische Synthese des Methans. (IX. vgl. Proc. Royal Soc. London Serie A. 102. 27; C. 1922. III. 1322.) Vff. beschäftigten sich mit dem Verh. von Wassergas bei Ggw. verschiedener metall. Katalysatoren, insbesondere Ni, im Temp.-Bereich von 200—300°. Verss., auf diesem Wege CH_2O oder CH_2OH darzustellen, schlugen fehl; doch dürfte nach der aufgefundenen Rk. zwischen CO u. H_2 Methan in großen Mengen leicht u. rein darzustellen sein. — Es wurden Vol. u. Zus. des Gases vor u. nach dem Überleiten über den Katalysator bestimmt, u. die Rk. verläuft nach:



Beispiel: Gereinigtes Wassergas wurde mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 45 l/Stde. u. bei 265° über 10 g fein verteiltes Ni, das in Kieselgur eingebettet war, geleitet. 10 Vol. Wassergas von der Zus.: 7,1% CO_2 ; 38,0% CO ; 41,4% H_2 u. 4,4% CH_4 gaben 5 Vol. Gas von der Zus.: 43,8% CO_2 ; 1,5% CO ; 7,3% H_2 u. 41,0% CH_4 . Es wurden verbraucht 3,1 Vol. CO u. 3,8 Vol. H_2 , dafür entstanden 1,5 Vol. CO_2 u. 1,7 Vol. CH_4 . Trotzdem die Gase nicht getrocknet waren, wurde weder B. von Ameisensäure noch von deren Estern festgestellt.

Vff. sind der Ansicht, daß eine stufenweise Red. weder beim CO noch beim CO_2 stattfindet; für letzteres wurde folgende Umsetzung festgestellt:



Ni ist der wirksamste Katalysator; Co ist ebenfalls aktiv, doch beginnt hier die

Rk. schon bei 180°, also niedriger als beim Ni, u. es überwiegt die n. Hydrierung: $\text{CO} + 3\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$, auch findet merkliche Kohlenstoffabscheidung statt: $2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$. — Ag ist träge, ebenso Fe, während Pt u. Pd von geringer Aktivität sind. Die Wrkg. gemischter Katalysatoren, Cu-Ni, Fe-Ni, Co-Ni, Co-Pt u. Co-Pd waren überall schwächer als bei Verwendung einfacher Katalysatoren. Druck begünstigt die Umsetzung zu CH_4 , doch wird bei Verwendung von Ni als Katalysator die Mindesttemp. für Beginn der Rk. heraufgesetzt (weil bei gegebener Temp. die Stabilität des Nickelcarbonyls zunimmt). — Die Methode zur Darst. von Methan wäre folgende: 1. Überleiten von gereinigtem Wassergas über Ni, bis alles CO verschwunden ist; 2. Fortschaffen der CO_2 ; 3. Trennung des Methans von H_2 u. N_2 durch fraktionierte Dest. bei tiefer Temp. (Proc. Royal Soc. London Serie A. 103. 25–34. 1923.)

REINICKE.

E. F. Armstrong und T. P. Hilditch, *Studie über die Katalyse an festen Oberflächen*. XI. Die Wirkung von Aluminiumoxyd und gewisser anderer Oxyde bei der Förderung der Aktivität des Nickelkatalysators. (X. vgl. vorst. Ref.) Vff. untersuchen jetzt die Förderung der katalyt. Eigenschaften des Ni durch Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO u. SiO_2 . Die erste Versuchsreihe wird mit reduziertem Ni allein u. in Ggw. der Oxyde ausgeführt. Das Katalysatormischung wird durch Fällen der gemischten Sulfatlsgg. (z. B. $\text{NiSO}_4 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) mittels Na_2CO_3 -Lsg. in der Hitze dargestellt. Der Nd. wird filtriert, gut gewaschen, bei 100° getrocknet u. bei 300° 45 Min. lang mit reinem H_2 reduziert, der schließlich durch CO_2 vertrieben wird. Die Wirksamkeit der Katalysatoren wird an der Hydrierung von raffiniertem Baumwollsaamenöl gemessen. Auf 150 g Öl kommt stets eine 3 g metall. Ni entsprechende Katalysatormenge. Die Red. wird durch 1-std. Einleiten von reinem H_2 bei 180° bewirkt. Als Maß für die Aufnahme des H_2 dient die J-Absorption. Die Vers. zeigen durchweg für Gemische, die etwa 0,5 bis 2,5% Oxyd enthalten, eine beträchtliche Steigerung der katalyt. Wrkg. gegenüber dem reinen Ni. Außerdem verlaufen die Hydrierungen gleichmäßiger u. zeigen nicht die bei Ni verschiedener Darst. beobachteten Schwankungen. Bei steigendem Oxydgehalt nimmt die katalyt. Aktivität schnell ab. Vff. glauben, daß von einem gewissen Überschuß an die voluminösen Oxyde den Ni-Nd. überziehen u. so eine Red. verhindern. Bei geringen Oxydkonz. werden die Ni-Partikel voneinander getrennt u. dadurch verhindert, bei der Red. zu größeren Teilchen zusammenzutreten. Infolgedessen führen geringe Oxydzusätze zu einer Erhöhung der Aktivität durch Vergrößerung der Katalysatoroberfläche. Ein weiterer begünstigender Faktor besonders hinsichtlich des gleichmäßigen Ausfalles der Verss. ist die Adsorption der letzten Sulfaturspuren durch die Oxyde, die wahrscheinlich die Ursache für die schwankenden Ergebnisse mit reinem Ni ist.

Weiterhin untersuchen Vff. Ni allein u. in Gemischen mit Oxyden in der auf Kieselgur niedergeschlagenen Form. Der Katalysator enthält 15% Ni u. wird bei 450° reduziert. Die Hydrierungen werden an Baumwollsaamenöl (auf 150 g Öl 1 g Katalysator) u. Leinsamenöl (auf 200 g Öl 2 g Katalysator) durchgeführt. Der Katalysator auf mit Säure extrahierten Kieselgur ist der schwächste, die Aktivität des unbehandelten Ni-Kieselgurs steht in der Mitte, die des Ni- Al_2O_3 -Kieselgurs ist die beste. Am günstigsten ist es, auf das extrahierte Gur erst das Al_2O_3 u. dann das Ni niederzuschlagen. Al_2O_3 füllt die unzugänglichen Teile des Diatomeenskeletts aus, so daß das nachträglich hinzukommende Ni einen für die katalyt. Rk. günstigen Platz erhält. Die optimale Al-Menge liegt bei etwa 20%, also höher als früher. Die Ursache hierfür ist die Verteilung des Al_2O_3 zwischen dem Ni u. dem porösen Träger. An Stelle des Al kann mit etwas geringerer Wrkg. der durch die Säureextraktion des Kieselgurs gewonnene Auszug von Metallsalzen treten, der im wesentlichen Fe, Al, Ca u. Mg-Salze enthält. Auch hier gibt das Nacheinander-

fällen wesentlich bessere Resultate als das Zusammenfällen. (Proc. Royal Soc. London Serie A. 103. 586—97. 1923.)

K. LINDNER.

O. W. Brown und C. O. Henke, *Die katalytische Wirkung des Zinns*. Verschieden dargestelltes Sn wurde als Katalysator bei der Red. von Nitrobenzol zu Anilin durch H₂ benutzt. Es zeigt sich, daß von allen untersuchten Katalysatoren das Sn am wirksamsten ist, welches über Sn(OH)₂ durch Fällung von SnCl₂-Lsg. mit Na₂CO₃ gewonnen wurde. Eine der Red. vorangehende Oxydation des Hydroxyds verbessert den Katalysator, dessen Wrkg. steigt, wenn die Temp., bei der die Oxydation vorgenommen wird, sinkt. Dieselbe Beziehung zwischen Temp. u. katalyt. Wrkg. gilt auch für die Red.-Temp. In Form von groben Klumpen wirkt der Katalysator besser als pulverförmig. Der Katalysator verhält sich in Glasröhren anders als in eisernen, in letzteren genügt eine niedrigere Temp. Wird die Red. im Glasrohr ausgeführt, so liegt die geeignetste Versuchstemp. zwischen 275 u. 294°. Von o-Nitrotoluol u. -anisol lassen sich 94,1 u. 93% als o-Toluidin bezw. Anisidin erhalten, doch ließ sich die Ausbeute in einem App. von größerer Kapazität auch auf 99% steigern. (Journ. Physical Chem. 27. 739—60. 1923. Bloomington [Indiana], Univ.)

JOSEPHY.

A₁ Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

A. Sommerfeld, *Zur Theorie des Magneton*. Die Theorie von PAULI (Physikal. Ztschr. 21. 615; C. 1921. I. 704) bedarf bei Anwendung auf Atome, die sich im Zeemaneffekt anomal verhalten, einer Berichtigung. Die solcherweise berechneten Magnetonzahlen (WEISZschen), die 1—5 Bohrschen Magnetonen entsprechen, stimmen mit den von CABREBA (Journ. de Physique et le Radium 3. 443; C. 1923. III. 338) gefundenen überein (vgl. GERLACH, Physikal. Ztschr. 24. 275; C. 1923. III. 1122). — Trägt man nun die Bohrschen Magnetonzahlen auf Ordinaten ein u. die Ordnungszahlen der Atome (u. der Ionen entsprechend dem Verschiebungssatz) auf Abszissen, so erhält man zwei gleich geneigte Geraden, die sich bei Ar (K', Ca') u. Ni (Cu') anfangen u. bei V (Mn'', Fe'') kreuzen. Co'' bildet eine Ausnahme. (Ztschr. f. Physik 19. 221—29. 1923. München.)

BIKERMAN.

Herbert Henstock, *Eine Erklärung der Theorie der Rotation des Atomkerns*. Teil IV. (III. vgl. Chem. News 127. 18; C. 1923. III. 1245.) Vf. behandelt die Oxyde der 5. Gruppe des period. Systems insbesondere die Stickstoffoxyde. (Chem. News 127. 241—43. 259—60. 1923. Shrewsbury.)

BEHLE.

Ludwik Silberstein, *Das Heliummodell mit gekreuzten Bahnen, sein Ionisationspotential und die Lymanserie*. (Astrophysical Journal 57. 257—263. 1923. — C. 1924. I. 128.)

BYK.

Frank Horton und Ann Catherine Davies, *Die Emission sekundärer Elektronen aus Metallen infolge Elektronenstoß*. Vf. verteidigen sich gegen die Kritik von GILL (S. 393). GILL hat selbst Verss. mit einem App. angestellt, der sich in verschiedener Hinsicht von dem von den Vf. benutzten unterschied. Die Kritik läßt das Hauptresultat der Vf. betreffend den Ursprung der Ionisation an der Oberfläche des Pt unter Elektronenbombardement unberührt. GILL behauptet, daß Verss., wie sie durch die Kurven Plattenstrom-Stoßgeschwindigkeit dargestellt werden, nicht geeignet sind, zwischen Reflexion u. sekundärer Emission zu unterscheiden oder die krit. Spannungen für den Beginn der beobachteten Effekte genau zu bestimmen. GILL behauptet ferner, daß ein beträchtlicher Fehler durch die Annahme eingeführt wird, daß die elektr. Felder zu beiden Seiten des Netzes voneinander unabhängig seien. Vf. gehen im einzelnen auf die Einwendungen von GILL ein u. suchen sie zu widerlegen. Zum Teil beziehen sie sich eigentlich nur auf GILLS eigene Vers.-Anordnung, nicht aber auf die der Vf. (Philos. Magazine [6] 46. 129—134. 1923.)

BYK.

Wendell M. Latimer, *Die Ionisation von Salzdämpfen*. Die Arbeit enthält eine Zusammenstellung der B.- u. Ionisationswärmen von HCl , $LiCl$, $NaCl$, KCl , $RbCl$ u. $CsCl$ sowie der entsprechenden Br- u. J-Verbb. Der Ionisationsgrad von $NaCl$ beim Kp. (1725° abs.) wird zu 4×10^{-18} berechnet, der Dissoziationsgrad zum fast 100fachen Betrag. Aus einer Betrachtung der Kraftfelder in der Umgebung der Ionen u. der Mol.-Durchmesser scheint hervorzugehen, daß sich die Ionisationswärme nicht berechnen läßt, wenn man die Ionen als unveränderliche Systeme von um den Kern gruppierten Elektronen ansieht. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 2803—8. 1923. Berkeley [Cal.], Univ.)

HERTZ.

Hans Pettersson, *Langspurige Teilchen von radioaktiven Niederschlägen*. Druckfehlerberichtigung der Arbeit von KIRSCH u. PETERSSON (Nature 112. 394; C. 1924. I. 123). Die längste Spur der H-Strahlen aus Si betrug 12 cm, aus Bc 18 cm. (Nature 112. 540. 1923. Göteborg.)

BECKER.

G. H. Henderson, *Änderungen der Ladung von α -Teilchen beim Durchgang durch Materie*. Zur Aufklärung der früher (Philos. Magazine [6] 44. 42; C. 1923. I. 1383.) vom Vf. gefundenen abnormen Werte der Reichweitenstreuung von α -Teilchen wurden die folgenden Verss. unternommen, wobei sich einige neue Erscheinungen zeigten. Zur Erzeugung der α -Teilchen bediente sich Vf. wie früher mit Ra-Emanation aktivierter Drähte; die zur Aussonderung der verschieden schnellen α -Teilchen benutzte magnet. Feldstärke betrug 4100 Gauss. Im Gegensatz zur sonst gewöhnlich benutzten Szintillationsmethode bediente sich Vf. photograph. Schumannplatten als Auffangschirm zur Steigerung der Empfindlichkeit für langsame Teilchen. Als Durchgangsmittel wurde im allgemeinen Glimmerfolie benutzt. Zwischen diese u. die α -Teilchen wurden gewöhnlich zwei dünne Goldblättchen von je 0,45 mm Luftäquivalent geschaltet zur Vermeidung ev. störender Phosphoreszenz. Die untere Plattenhälfte wurde mittels eines Glimmerblatts von 1,8 mm Luftäquivalent abgedeckt, welches die α -Teilchen gänzlich absorbierte, γ - u. β -Strahlen jedoch kaum, so daß ein Vergleich beider Wrkgg. ohne weiteres ermöglicht wurde. Zur Aufnahme wurde zunächst das magnet. Feld ausgeschaltet, so daß ein Spaltbild des unabgelenkten α -Strahls erhalten wurde. Hierauf wurde die eigentliche Aufnahme im magnet. Felde gemacht, wobei Glimmerblätter bis zu 6 cm Luft-Absorptionsäquivalent zwischen α -Strahlenquelle und Platte geschaltet wurden. Hierbei wurde auf der Platte mitten zwischen dem Bande des direkten unabgelenkten u. dem des normalen abgelenkten Strahles ein schwaches Band gefunden, welches bei ca. 5,5 cm Luftabsorptions-Äquivalent am deutlichsten war. Bei Verwendung noch dickerer Glimmerblättchen änderte sich der Charakter der Banden rasch. Die mittlere Bande nahm gegenüber derjenigen der normalen Ablenkung rasch an Intensität zu u. näherte sich ihr. Bei einer restlichen Reichweite von ca. 3 mm erreichte die Mittelbande ungefähr die Intensität der normal abgelenkten. Bereits bei 4,5 mm Reichweite erschien bei langer Einw.-Dauer des magnet. Feldes, eine weitere Bande, welche mit steigender Absorption gleichfalls an Intensität zunahm. Bei Zulassung von Luft verschwand die Mittelbande vollständig, obwohl der Zusatz nur einem Luftäquivalent von 0,3 mm entsprach, bei dem die Bande mit einem entsprechenden Glimmerblatt als Absorbens, noch deutlich auftrat. Vf. diskutiert diese Befunde ausführlich u. kommt zu dem Schluß, daß diese Bande von α -Teilchen herrührt, welche ein Elektron aufgenommen haben u. somit einfach geladen sind. Die bei kleiner Reichweite am unabgelenkten Strahl auftretende Bande wird im Sinne dieser Auffassung mit Wahrscheinlichkeit α -Teilchen zugeschrieben, die zwei Elektronen aufgenommen haben, also zu He-Atomen geworden sind. Bzgl. des hypothet. Mechanismus der Elektronenaufnahme u. -Abgabe sei auf das Original verwiesen. Der aus den Verss. des Vfs. sich ergebende leichte Elektronenaustausch des α -Teilchens am Ende seiner Bahn vermag die früher

vom Vf. beobachtete abnorme Reichweitenstreuung zu erklären. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 102. 496—505. 1923.)

KYROPOULOS.

Ernest Rutherford, *Das Einfangen und Verlieren von Elektronen durch α -Partikeln.* (Vgl. RUTHERFORD u. CHADWICK, Philos. Magazine [6] 44. 417; C. 1923. I. 185.) Vf. setzt die Verss. von HENDERSON (vorst. Ref.) fort. Als Strahlungsquelle dient ein dünner, mit RaB u. C beschlagener Pt-Draht. Die Strahlen gelangen durch einen engen Spalt auf einen ZnS-Schirm oder auf eine photograph. Platte. Zwischen dem Präparat u. dem Spalt ist ein Glimmerplättchen angebracht, um die Geschwindigkeit der α -Strahlen herabzusetzen. Durch ein Magnetfeld von etwa 6000 Gauß werden die Strahlen aus ihrer ursprünglichen Richtung abgelenkt u. der Betrag der Ablenkung am Szintillationsschirm mikroskop. gemessen. Die gesamte Versuchsanordnung ist in einem Vakuum untergebracht. In Übereinstimmung mit HENDERSON fand Vf., daß außer einem stark abgelenkten Strahl, welcher dem He^{++} entspricht noch ein zweiter Strahl zu beobachten war, dessen Ablenkung genau die Hälfte des ersten betrug u. welcher dem He^+ entsprechen würde. Außerdem machten sich noch Spuren eines abgelenkten neutralen He^0 bemerkbar. Das He^{++} muß bei seinem Durchgang durch den Glimmer ein Elektron aufgenommen haben. Unter geeigneten Bedingungen, z. B. bei erhöhtem Gasdruck in der Apparatur ist dieses He^+ imstande, durch Stöße ein Elektron wieder zu verlieren. Vf. konnte zeigen, daß die Anzahl der Szintillationen, welche von He^{++} herrührten, das durch derartige Zusammenstöße mit Gasmolekülen aus dem He^+ entstanden war, mit abnehmendem Gasdruck nach einem Exponentialgesetz abnimmt. Verss. mit α -Strahlen von verschiedener Geschwindigkeit ergaben, daß zwischen 0,94 V_0 u. 0,76 V_0 (V_0 = maximale Geschwindigkeit der α -Teilchen des RaC) die He^+ -Banden scharf hervortraten u. kein He^0 bemerkbar war. Für 0,47 V_0 war die Intensitätsverteilung nicht mehr so homogen. Auch traten schon schwach die He^0 -Banden auf. Bei 0,30 V_0 ist die Anzahl der He^+ - u. H^{++} -Partikel annähernd gleich. Unter 0,25 V_0 beginnt sich dann das Verhältnis stark zugunsten der H^+ -Teilchen zu verschieben. Jedoch hängt bei dem Durchgang durch die Materie die Verteilung des He^0 , He^+ u. H^{++} von der Art des absorbierenden Mediums ab. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 21. 504—10. 1923. Cambridge, Cavendish Lab.)

BECKER.

P. Kapitza, *Einige Beobachtungen über die Spuren von α -Teilchen in einem magnetischen Feld.* Vf. bestimmt mittels eines starken magnet. Feldes von 75 000 Gauss nach der Wilsonschen Expansionsmethode die Ablenkung der α -Strahlen des RaC u. berechnet aus dieser nach der Formel $r = V|e \cdot m|/H$ die Geschwindigkeit v . (r = Krümmungsradius der Spur des abgelenkten α -Teilchens, m = Masse, e = Ladung, H = Feldstärke des magnet. Feldes.) Die aufgenommenen α -Strahlenspurten sind in ihrer Charakteristik untereinander sehr verschieden. Es kann jedoch nicht die ganze Spur eines Teilchens von einem neutralen, einfach oder zweifach geladenen Partikelchen herrühren, da nach RUTHERFORD (vgl. vorst. Ref.) Rekombination u. Ionisation eines α -Teilchens längs einer Weglänge von 1 mm etwa 100-mal stattfinden kann. Als Arbeitshypothese nimmt Vf. an, daß dieser Effekt auf die Asymmetrie eines elektr. Feldes rings um den He-Kern zurückzuführen sei. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 21. 511—16. 1923. Cambridge, Cavendish Lab.)

Helmuth Kulenkampf, *Die Wellenlänge gestreuter Röntgenstrahlen.* Vf. photographiert ein kontinuierliches Spektrum in der zweiten u. dritten Ordnung (um größere Streuwinkel zu erhalten), während ein Fe-, Ni- oder Zn-Filter einmal vor u. das zweitemal hinter dem Krystall gesetzt wird. Aus der Lage der K-Absorptionsbandkante des Filters ist dann unmittelbar die Größe $h\nu$ an diesen beiden Stellen des Strahlenverlaufs zu vergleichen. Bei einer Änderung von $h\nu$ wäre also die Kante bei der zweiten Aufnahme gegenüber der ersten verschoben.

Beobachtet wurde jedoch immer nur die gleiche Lage der Kante bei den beiden Filterstrahlungen. Es findet also keine Änderung der Wellenlänge bei der Streuung statt. Die gegenteiligen Resultate COMPTONS sind vielleicht darauf zurückzuführen, daß der diffusen Streuung ein anderer Vorgang zugrunde liegt als derjenigen, welche zur Interferenz führt. Als Krystall wurde Kalkspat u. Steinsalz verwendet. (Ztschr. f. Physik 19. 17—19. 1923. München, Techn. Hochsch.) BE.

Fritz KIRCHNER, *Strukturuntersuchungen mit Röntgenstrahlen*. Vf. gibt eine brauchbare Glühkathodenröntgenröhre an für hohe Dauerbelastung bei Wechselspannungsbetrieb (ohne Gleichrichter). Es kommt durch die fokussierende Methode der Krystallpulverunters. von SEEMANN (Ann. der Physik [4] 59. 459; C. 1991. III. 914) zu erheblicher Erhöhung der Meßgenauigkeit u. zu wesentlicher Verkürzung der Expositionszeit gegenüber der Stäbchenmethode. — Die nach diesem Verf. ermittelte u. mittels des Gitterspektrums des NaCl kontrollierte Gitterkonstante des Al ergab sich als Mittelwert von 3 unter sich gut übereinstimmenden Resultaten zu $d = 4,039 \text{ \AA}$. Der von SCHERRER (Physikal. Ztschr. 19. 23; C. 1918. III. 699) gefundene Wert 4,07 ergibt sich durch Einsetzen des Mittelwertes von SIEGBAHN von $\lambda = 1,539 \text{ \AA}$. für die Komponenten des K_{α} -Dubletts zu $d = 4,043 \text{ \AA}$. — Elektrolyt. Ndd. verschiedener Schichtdicke von Cu, Pb u. Fe ergaben immer scharfe Interferenzlinien, Pt-Mohr dagegen nicht. — Wie sich bei der verwendeten Anordnung Faserstruktur kennzeichnet, wurde an Al-Folie dargelegt. — An 25%ig. Nickelstahl zeigte sich, daß der durch Abschrecken erzeugte magnetisierbare Zustand einen weit größeren Anteil an raumzentrierten Krystallen erkennen läßt, während der beim Erhitzen über 580° erhaltene unmagnetisierte Zustand ein flächenzentriertes Gitter mit lediglich Andeutungen des raumzentrierten Gitters ergibt. — Bei Cu-Au-Legierungen wurde die Abhängigkeit der Gitterkonstanten vom Prozentgehalt festgestellt. (Ann. der Physik [4] 69. 59—80. 1922. Jena, Univ.) BEHRLE.

J. F. T. Young, *Die Bestimmung der Krystallstruktur verschiedener Heuslerlegierungen mit Hilfe der X-Strahlen*. Vf. untersucht nach der Pulvermethode folgende Heuslerlegierungen: 1. 15,9% Al, 23,9% Mn, 60,3% Cu; 2. 14,3% Al, 28,6% Mn, 57,1% Cu. Diese wurden durch Zusammenschmelzen ihrer Bestandteile hergestellt u. auf ihre magnet. Eigenschaften geprüft. Dabei zeigte die 2. Probe eine größere Permeabilität als die erste. Die erste Legierung bestand aus einer einheitlichen Krystallform u. bildete ein flächenzentriertes kubisches Gitter mit einer Gitterkonstanten $a = 3,70 \text{ \AA}$. Die zweite bestand nebeneinander aus zwei Krystallformen, dessen eine wie bei der ersten ein kub. flächenzentriertes Gitter mit $a = 3,70 \text{ \AA}$., die zweite ein kub. raumzentriertes Gitter mit $a = 2,98 \text{ \AA}$. bildete. Die Gitter der reinen Komponenten (Al: $a = 4,05 \text{ \AA}$., Cu: $a = 3,60$, beide regulär flächenzentriert; Mn nicht regulär, konnte nicht gedeutet werden) waren im Röntgenbild der Legierungen nicht sichtbar. Vf. schließt daraus, daß Al u. Mn als feste Lsg. in das Cu-Gitter unter einer geringen Erweiterung desselben eintreten. Damit verlieren alle Theorien ihre Grundlage, welche den Ferromagnetismus der Heuslerlegierungen durch die Anwesenheit von freiem Cu, Al oder Cu_3Al u. Mn_3Al erklärten. Die meiste Wahrscheinlichkeit besitzt die Heuslersche Hypothese (Verh. d. Phys. Ges. 1903. 219), welche die Erscheinung durch die Bildung komplexer Verb. von der Form $\text{Al}_2\text{Cu}_m\text{Mn}_{(3-x-\omega)}$ zu deuten versucht. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen bei Fe, Ni, Co u. Ni-Fe-Legierungen (KIRCHNER, vorst. Ref.) zeigt von den vom Vf. untersuchten Proben jene den stärkeren Ferromagnetismus, welche ein raumzentriertes Gitter als Bestandteil enthält. Eine Wärmebehandlung, welche eine Änderung der magnet. Eigenschaften bedingt, ruft keine Umwandlung der Krystallform hervor. Desgleichen ist ein angelegtes magnet. Feld von 3500 Gauss ohne Einfluß auf die Krystallform, auf die Orientierung der Kryställchen u. auf die Reflexionsintensität. (Pilos. Magazine [6] 46. 291—305. 1923. Toronto, Univ.) BE.

G. E. M. Jauncey, *Die Streuung von X-Strahlen durch Krystalle*. Nach den theoret. Überlegungen von DEBYE (Ann. der Physik [4] 48. 809; C. 1915. I. 1048) sollte die Streuung eines Röntgenstrahls an einem Krystall nicht dieselbe sein wie an einem amorphen Körper. Vf. prüft diese Frage nach dem Braggverf. experimentell an Steinsalz u. Kalkspatkrystallen bezw. an Glas u. Al-Platten. Es zeigte sich, daß die Zerstreungskurven $i = f(\varphi)$ (i ist die Intensität der sekundären Strahlung unter einem Winkel φ des Krystalls bezw. der Platte zum Primärstrahl) für alle Materialien zwischen $\varphi = 50-150^\circ$ dieselben waren. Bei einem Winkel unter 50° ist die Streuung für einen Krystall kleiner. Zwischen $15-30^\circ$ erreicht diese Streukurve für die Krystalle ein von der Wellenlänge abhängiges Maximum. Für amorphe Substanzen liegt es bei etwas niedrigeren Winkeln. Aus dem Verhältnis (J_{90}/J_0) der bei 90° gestreuten Intensität zu jener des Primärstrahls berechnet Vf. nach der Thomsonschen Formel die Anzahl der Elektronen im Mol. in der richtigen Größenordnung. Mit der Theorie von DEBYE stimmen nur jene experimentell erhaltenen Resultate annähernd überein, welche an Steinsalz zwischen 60 u. 90° erhalten worden waren. Unterhalb 60° treten starke Abweichungen auf. Für Kalkspat ergibt sich keinerlei Übereinstimmung. Weiter wurde gezeigt, daß die von einem Krystall gestreute Intensität nur von dem Winkel zwischen Primärstrahl u. gestreuter Richtung abhängt, nicht aber von der Stellung des Krystalls zu beiden. Verwendet wurde zu diesen Verss. sowohl homogene, als auch heterogene Strahlung einer Coolidgeöhre mit Mo- u. W-Antikathode bei $70000-110000$ Volt. In folgender Tabelle sind die Resultate für einen Streuwinkel $\varphi = 90^\circ$ angegeben:

	Strahlung	Linearer Absorptionskoeffizient im Krystall	$J_{90}/J_0 \cdot 10^6$	Berechnete Elektronenzahl im Mol.
Steinsalz	Mo-K $_{\alpha}$	17,5	1,4	16,3
Calcit		25,0	2,0	47,6
Steinsalz	Bremsstrahlung (W-Antikathode)	1,39	0,4	29,7
Calcit		0,88	0,53	34,2
Al-Blech	Bremsstrahlung (Mo-Antikathode)	6,7	5,2	8,5

Im Original sind die Resultate ausführlich in Kurven wiedergegeben. (Physical Review [2] 20. 405—20. 1922. Washington, Univ.)

BECKE.

G. E. M. Jauncey, *Der Einfluß der Temperatur auf die Streuung von X-Strahlen durch Krystalle*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. mißt das Verhältnis der von Calcit u. Steinsalz unter verschiedenen Winkeln gestreuten Strahlung für $T = 290^\circ$ absol. u. $T = 295^\circ$ absol. bei Verwendung einer Coolidgeöhre mit W-Antikathode bei 95000 Volt. Die Resultate sind in einer Tabelle im Original im Vergleich mit den nach DEBYE berechneten theoret. Werten angegeben. Während die Streuung an Steinsalz eine gewisse Temp.-Abhängigkeit zeigt, ist dies bei Calcit nicht der Fall. Eine annähernde Übereinstimmung mit den theoret., nach DEBYE berechneten Werten zeigt sich wieder nur bei Steinsalz unter Annahme einer Nullpunktenergie. Angenommen waren für diese Berechnungen als charakterist. Temp. für NaCl $T = 260^\circ$, für CaCO $_3$ $T = 910^\circ$ absol. (Physical Review [2] 20. 421—23. 1922. Washington, Univ.)

BECKE.

R. Schachenmeier, *Krystallinterferenzen in spektral zerlegtem Röntgenlicht und ihre Verwendung zur Bestimmung des Krystallgitters*. Vf. beschreibt Interferenzerscheinungen von spektral zerlegtem Röntgenlicht, welche er dadurch erhielt, daß er einen Krystall hinter dem Gitterkrystall eines Spektrographen einsetzte u. diesen durch das zerlegte Bündel durchstrahlt. Es wird eine Methode an-

gegeben, wie derartige Interferenzen rechnerisch ausgewertet werden können. (Ztschr. f. Physik 19. 94—111. 1923.)

BECKER.

Ralph W. G. Wyckoff und Eugen W. Posnjak, *Notiz über die Krystallstrukturen des Lithiumjodids und Rubidiumfluorids*. Da die LiJ -u. RbF -Proben, an welchen früher die Struktur dieses Salzes bestimmt wurde, hydrathaltig waren, bestimmen Vf. dessen Struktur von neuem. Die berechneten Intensitäten stehen mit den gemessenen in schlechter Übereinstimmung, ebenso ist der kleinste Abstand benachbarter Atome größer, als er bei dichtester Packung bei Additivität der Ionenradien theoret. zu erwarten ist. Vf. warnen aus diesem Grunde vor alleiniger Anwendung der Pulvermethode für röntgenograph. Strukturbest., da diese oft zu Mißdeutungen Anlaß geben könnte. (Journ. Washington Acad. of Sciences 13. 393—97. 1923. Washington, Geophysic. Lab.)

BECKER.

L. Hamburger, *Über Lumineszenzzentren und Veränderungen des Gasdruckes in Spektralröhren durch elektrische Entladungen*. II. (Ztschr. f. Elektrochem. 29. 135—137. 142—44. — C. 1923. III. 808.)

BEHRLE.

Victor Henri, *Bildung von schmalen und breiten Banden im Absorptionsspektrum der Körper in Lösung und im Dampfzustand*. Befindet sich in einem organ. Mol. eine einzige Doppelbindung, so bietet das Mol. eine kontinuierliche Reihe verschiedener Zustände, was breite Absorptionsbanden ergibt, deren Form durch eine Exponentialformel gegeben ist (vgl. BIELECKI u. HENRI, Physikal. Ztschr. 54. 216; C. 1913. II. 478). Eine diskontinuierliche Folge stationärer Zustände liegt vor, wenn das Mol. mindestens 2 Doppelbindungen enthält, wobei man auf Grund verschiedener Tatsachen annehmen kann, daß die beiden Gruppen entgegengesetzte elektr. Ladungen aufweisen, u. ihre Schwingungen werden dann gequantelt sein. So treten bei Molekülen mit nebeneinanderliegender (Ketene) oder konjugierter Doppelbindung in Lsg. schmale Banden u. im Dampfzustand ein Spektrum feiner Banden auf, die nach der Quantentheorie serienmäßig geordnet sind. Sind aber die beiden Doppelbindungen weit voneinander entfernt, so bemerkt man in Lsg. wie im Dampfzustand breite Banden, da jede Ursache, die die Ladungen voneinander entfernt oder sie neutralisiert, die Hauptbedingung für die Quantelung der Bewegungen unterdrückt. — Beschwert man das Mol. durch Einführung komplizierter Atomgruppen, so verbreitern sich bei der Lsg. die schmalen Banden u. im Dampfzustand findet eine Verschmelzung der feinen Banden statt, was sich besonders gut bei Benzolderiv. bemerken läßt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1142—45. 1923.)

BEHRLE.

Arthur Schleede und Hans Gantzokow, *Röntgenographische Untersuchung lumineszenzfähiger Systeme*. Vf. untersuchen ZnS -Phosphore nach der Debye-Scherrer-Methode, um die Fragen zu klären, ob 1. zwischen der Lumineszenzfähigkeit u. der Krystallinität des Phosphors Beziehungen bestehen, u. 2., welche Veränderungen im Fall der Krystallinität im Gitter durch die Lumineszenzfähigkeit gegenüber Material von genau der gleichen chem. Zus., aber ohne Lumineszenzfähigkeit hervorgerufen werden. Dabei zeigte sich, daß die Phosphoreszenzfähigkeit nicht an eine bestimmte Modifikation gebunden ist. Denn die reguläre u. hexagonale Form des ZnS (Zinkblende u. Wurtzit) zeigen bei Einlagerung von $\frac{1}{100000}$ Fe, $\frac{1}{100000}$ Cu oder $\frac{1}{100}$ Mn die gleichen Lumineszenzerscheinungen. Durch geeignete Präparation kann man auch beide völlig lumineszenzfrei erhalten. Dagegen konnte bei den Phosphoren eine Andeutung einer Gitterdeformation beobachtet werden, was im Röntgenogramm dadurch zum Ausdruck kam, daß trotz einer großen Teilchengröße der Kryställchen die Interferenzlinien um etwa 15% breiter waren als jene eines gut gewachsenen Wurtzits. Wurden 50% dieses Wurtzits mit diesem Phosphor vermischt, so lagen im Röntgenogramm die Linien des Phosphors deutlich neben jenen des Wurtzits. Diese Gitterdeformation erklären Vf. dadurch, daß

durch die plötzliche Abkühlung bei der Schmelzpräparation die gerade im zugesetzten Schmelzmittel gel. Teile des Sulfids nicht genügend Zeit haben, fehlerfrei zu kristallisieren, wodurch Spannungen entstehen u. geringe Änderungen im Gitter bewirkt werden. Glasartige amorphe Körper zeigen keinerlei Luminescenz. Erst nach dem Entglasen treten auch hier Phosphoreszenzerscheinungen auf. Die Druckzerstörung der Phosphore wäre so zu erklären, daß hierbei die Deformation aufgehoben wird. Von Interesse ist dabei, daß dann der hexagonale Wurtzit in die reguläre Zinkblende übergeht. Die geringen Mengen des eingelagerten gefärbten Metallsulfids sind röntgenograph. nicht nachweisbar. Wahrscheinlich handelt es sich dabei um isomorphe Mischungen. — Ein ganz anderes Verh. als die Sulfidphosphore zeigen die Organo-Borsäure-Phosphore. Ein *Fluoren-Borsäure-Phosphor* zeigt ein typ. amorphes Bild. Man muß hier die organ. Verb. mit dem durch das angelagerte Schwermetall schwach gefärbte Erdalkali- oder ZnS-Phosphor vergleichen. Die Borsäure scheint in den Organophosphoren nur dieselbe Rolle wie das unterkühlte Schmelzmittel der Sulfidphosphore zu spielen, indem sie die Deformation der Krystalle beim Auskristallisieren bewirkt. — Die verschiedenartigen Lumineszenzerscheinungen an demselben Ausgangsmaterial bei verschiedenen Präparationsbedingungen scheinen auf verschiedenartige Deformationsgrade des Gitters zurückzuführen zu sein. (Ztschr. f. physik. Ch. 106. 37–48. 1923. Berlin, Univ.)

BECKER.

A₂ Elektrochemie. Thermochemie.

A. Salb, *Versuch zur Demonstration der Ladungen von Metalldämpfen im Lichtbogen*. Die an den Elektroden eines Lichtbogens entstehenden Metalldämpfe tragen zum großen Teil positive elektr. Ladungen. Es wird daher das Licht jener Dämpfe, die von der Anode kommen, prakt. den ganzen Raum zwischen den Elektroden erfüllen, während das Licht der von der Kathode ausströmenden Dämpfe auf dessen unmittelbare Umgebung beschränkt bleibt. Vf. zeigt diesen Effekt mittels eines Flamm bogens, welcher zwischen einer mit HCl befeuchteten Cu- u. einer mit einem Li-Salz getränkten Kohlelektrode brennt. Macht man die Li-baltige Kohlelektrode zur Anode, so ist der ganze Bogen von dem roten Li-Licht erfüllt, während die grünen CuCl₂-Dämpfe kaum sichtbar sind. Macht man dagegen die Cu-Elektrode zum positiven Pol, so tritt durch den ganzen Bogen hindurch die Cu-Färbung auf, während die roten Li-Dämpfe eben noch sichtbar (infolge elektrost. Anziehung) die Kathode umsäumen. Bedingung für das Gelingen des Vers. ist eine große Feldstärke zwischen den Elektroden. (Physikal. Ztschr. 24. 374–75. 1923. München, Techn. Hochsch. Physikal. Inst.)

BECKER.

F. H. Jeffery, *Elektrolyse wässriger Alkalinitritlösungen mit einer Bleianode und eine elektrometrische Bestimmung der Konstitution des gebildeten Anionkomplexes*. Die Anordnung der Verss. gleicht denen in früheren Arbeiten mit Anoden anderer Metalle (vgl. Trans. Faraday Soc. 19. 52; C. 1924. I. 282). Die Temp. wurde mittels eines Regulators auf $18 \pm 0,003^\circ$ gehalten, die Nitritlsg. war 4-n. An der Anode ging Pb in Lsg., das mit dem Anolyten ein orangefarbenes Komplexsalz bildete, welches sich vom 2-wertigen Pb ableitete. Aus Messungen der Potentialdifferenz der Kette $\text{Ag} | \text{AgCl}, n\text{KCl} | \text{konz. NH}_4\text{NO}_3\text{-Lsg.} | \text{Anolyt} | \text{Pb}$ ergab sich der Komplex als $[\text{Pb}(\text{NO}_2)_4]'$, u. es ist wahrscheinlich, daß auch unter anderen äußeren Bedingungen sich nur dieser Komplex bildet. Aus der Anolytlsg. kann $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ausgeschieden werden, das von gleicher Farbe ist wie obiges Komplexsalz. Enthält die Lsg. außer dem Komplex noch K-, NO₂- oder NO₃-Ionen, dann ist die feste Lsg. rötlicher als $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2$. (Trans. Faraday Soc. 17. 709–18. 1922. Cambridge.)

JOSEPHY.

G. Poma, *Einfluß der Neutralsalze auf das Potential der Metallelektroden*.

(Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 79. 55. 87. 196. 88. 671; C. 1912. I. 1605. 1914. I. 1867. 1915. I. 1245; Atti R. Accad. de Lincei, Roma 24. I. 747. 979. II. 43; C. 1915. II. 300. 1916. I. 1050.) Feststellung des Prioritätsrechtes des Vf. im Hinblick auf Arbeiten von ARKADJEV (Ztschr. f. physik. Ch. 104. 192; C. 1923. III. 647), A. N. SACHANOW (Dissert., Odessa 1915), HARNED (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 2460; C. 1916. I. 359.) u. ÅKERLÖF (Ztschr. f. physik. Ch. 98. 260; C. 1922. III. 1155) (Ztschr. f. physik. Ch. 107. 329–32. 1923. Padua, Univ.) ULMANN.

F. V. Grimm und W. A. Patrick, *Die Dielektrizitätskonstanten von organischen Flüssigkeiten beim Siedepunkt*. Die DEE. von 35 organ. Fl. wurden beim Kp.₇₆₀ bestimmt. Die Zelle befand sich im Dampf der sd. Fl., der Druck wurde mittels eines Manostaten innerhalb 0,5 mm konstant gehalten. Setzt man für das wahre, von den Moll. eingenommene Vol. statt des Clausius-Mossottischen Ausdrucks (DE. — 1):(DE. + 2) den Wert $[(DE./\delta) - 1]:[(DE./\delta) - 2]$ u. führt in die Gleichung von DIETERICI (Ann. der Physik 25. 269; C. 1908 I. 1249) für die Verdampfungswärme statt des spezif. Vol. der Fl. die freie Weglänge der Moll. $V_1 - b$ ein, so erhält man $\lambda_i = CRT \log [V_1:(V_1 - b)]$. Setzt man $b = [(DE./\delta) - 1]:[(DE./\delta) - 2]$, so hat die Konstante C für alle Fl. nahezu den gleichen Wert von ca. 1,5 auch für stark assoziierte Verbb. Nur bei einigen Ketonen u. N-haltigen Verbb. ist er kleiner. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 2794–802. 1923. Baltimore [Maryland], Univ.) HEETER.

Albert Perrier und A. J. Staring, *Versuche über die elektrische Dissymmetrie der Eisenmoleküle*. Vf. haben einen neuen Effekt entdeckt: die Änderung der Magnetisierung von Eisen durch einen in der Richtung des Magnetfeldes fließenden elektr. Strom. Die Magnetisierung wurde mittels eines ballist. Galvanometers (vgl. STARING, Arch. Sc. phys. et nat. Genève [5] 5. 97. [1923]) gemessen. Koaxial u. im Innern der Spule desselben lag ein Solenoid, dessen Kern aus 20 Stahlplatten (135 × 19,5 × 0,0262 mm) bestand, die hintereinander mit 19 intermediären Kupferplatten verbunden wurden; 2 parallel geschaltete u. mit den übrigen serienweise verbundene Kupferplatten bildeten die äußere Hülle des Kerns. In anderen Verss. wurden Eisenzyylinder angewendet. Der Strom (in den äußeren Platten zweimal schwächer als in den inneren) im Kern erzeugte kraft dieser Anordnung fast keine magnet. Wrkg. im Außenraume. Mit Hilfe des Solenoids wurde der magnet. Zustand des Kerns längs der Hysteresisschleife verändert u. die Magnetisierung in Abhängigkeit von dem magnet. Anfangszustande u. von der Stärke des den Kern durchfließenden Stromes bestimmt. Der Strom, unabhängig von der Richtung, erhöht die Magnetisierung, wenn der Stahl sich auf dem aufsteigenden Ast der Hysteresiskurve befindet; verringert, wenn auf dem absteigenden Ast. Aber der der Magnetisierung entgegengesetzt gerichtete Strom steigert die Magnetisierung im ersten Falle stärker als der der Magnetisierung parallele Strom, im zweiten Falle vermindert er schwächer. Es ist also, als ob die Eisenmoleküle außer einem magnet. Momente auch ein dem magnet. entgegengesetztes elektr. Moment hätten. — Die Stärke des Stromes war 1,76 Amp., was einer elektr. Feldstärke 0,00454 Volt/cm gleichkommt. Die Magnetisierungsab(zu)nahme betrug höchstens 5,44 Gauss. Sie steigt mit der Abschwächung des magnetisierenden Feldes. Der Unterschied der Effekte bei der Umpolung betrug ca. 0,2–0,4 Gauss. Das elektr. Moment des Eisenatoms ist 250–760mal kleiner als das magnet.; aus dem Mittelwert (480mal) berechnet es sich zu $9,7 \cdot 10^{-18}$ elektrostat. Einheiten, was nach der Größenordnung mit den bekannten Dipolengrößen übereinstimmt. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [5] 5. 333–60. 1923. Lausanne, Univ. u. Zaltbommel [Holland]) BIKERMAN.

I. O. Griffith, *Das Messen von sehr hohen Temperaturen*. Vf. mißt die Temp. des positiven Kraters eines Kohlebogens bei verschiedenen Drucken aus dem Verhältnis der Intensitäten zweier verschiedener Wellenlängen des spektral zerlegten

Lichtes. Nach dem Wienschen Gesetz berechneten sich daraus bei Drucken von 1, 6, 18, 33 u. 80 Atm. eine absol. Temp. von $T = 4190, 4680, 6180, 6520$ u. 8620° . (Nature 112. 589. 1923. Oxford.)
BECKER.

E. Császár, *Eine Bemerkung zur Theorie der spezifischen Wärme*. (Vgl. Ztschr. f. Physik 14. 346. [1923].) Die Debyesche Theorie der spezif. Wärme wird modifiziert unter der Annahme, daß eine krit. Energiegrenze existiert, unterhalb welcher die Atome ihre Energie diskontinuierlich abgeben, oberhalb welcher sie sich aber nach den klass. Gesetzen verhalten. Diese Grenze soll bei 1 oder 2 Quanten liegen. (Ztschr. f. Physik 19. 213—20. 1923. Charlottenburg.)
BIKERMAN.

W. D. Womersley, *Die spezifischen Wärmen von Luft, Wasserdampf und Kohlendioxyd*. Vf. erwidert auf die Kritik von GLAZEBROOK (Proc. Royal Soc. London Serie A. 101. 112; C. 1922. III. 228) an seiner Veröffentlichung (Proc. Royal Soc. London Serie A. 100. 483; C. 1922. IV. 6) folgendes: Die Messungsergebnisse von HOLBORN u. HENNING (Ann. der Physik [4] 23. 809; C. 1907. II. 1585) u. SWANN (Proc. Royal Soc. London Serie A. 82. 147; C. 1909. I. 1921) stimmen nicht überein, decken sich aber mit denen des Vfs. teilweise. Wäre ein Teil jener Zahlen verwendet worden, so hätten die Gründe über die Fortlassung dieser aufgeführt werden müssen. — Nach WOMERSLEY sind die spezif. Wärmen für Luft u. Wasserdampf von HOLBORN u. HENNING ungefähr um 7,5% zu niedrig gefunden worden (nach CALLENDAR bei 1400° um 10%), rückschließend dürfte derselbe Fehler für CO₂ vorliegen; demgemäß wurde der Fehler auf sämtliche Werte von HOLBORN u. HENNING bezogen. Die Messungen zur Festlegung der Kurven ergaben für einige Punkte Abweichungen von 3—4% vom Kurvenzug, so daß die Behauptung einer Genauigkeit von 1—2% als vielleicht etwas zu eng begrenzt erachtet wird. (Proc. Royal Soc. London Serie A. 103. 183—84. 1923.)
REINICKE.

G. Hertz, *Über Trennung von Gasgemischen durch Diffusion in einem strömenden Gas*. Aus mathemat. Überlegungen geht hervor, daß die D. eines gegen einen Strom diffundierenden Gases nach einer Exponentialfunktion abnehmen muß, deren Abfall durch das Verhältnis der Stromgeschwindigkeit zur Diffusionskonstanten bestimmt ist. Zur prakt. Trennung eines Gasgemisches ist dann nur ein Hilfsgas notwendig, welches man dem Gemisch entgegenströmen läßt und welches man dann leicht wieder entfernen kann. Bei den Verss. des Vfs. wurde *Wasserdampf* bei 30—60 cm Hg benutzt. Zur experimentellen Durchführung der Verss. werden zwei App. beschrieben, wegen deren Konstruktion auf das Original verwiesen werden muß. (Ztschr. f. Physik 19. 35—42. 1923. Eindhoven, PHILLIPS Glühlampenfabriken.)
BECKER.

B. Anorganische Chemie.

E. Ludwig, *Anorganisch-chemische Nomenklatur*. Vorschläge einer international verständlichen rumän. Nomenklatur. (Bulet. Soc. de Chimie din România 5. 35 bis 40. 1923.)
REIHLEN.

A. Eucken, *Über die Bildung des Ozons bei niedrigen Drucken und bei tiefen Temperaturen*. In Entladungsröhren u. bei Bestrahlung mit kurzwelligem ultravioletten Licht erhält man unterhalb einer Konz. des O₂ von ca. 5 Millimol pro Liter bei höheren Temp. erheblich geringere O₃-Ausbeuten als bei der Temp. der fl. Luft. Diese Erscheinung sucht Vf. durch die Annahme einer mittleren Verweilzeit (Lebensdauer) des primär gebildeten angeregten Sauerstoffmol. mit steigender Temp. zu deuten. Auch rechnerische Überlegungen sprechen dafür, desgleichen einige Eigenschaften der Bandenspektren. Es besteht vermutlich eine Art Kopplung zwischen der inneren (Elektronen-) Energie u. der Rotationsenergie auf welche letzterer sich die Temp.-Abhängigkeit gründet. Die Lebensdauer der angeregten

O_2 -Moll. ist sonach ein Mittelwert der Verweilzeiten der vorhandenen Rotationszustände. — Eine namentlich bei den Entladungsverss. bemerkbare Nebenerscheinung, daß sich auch in der linken Vorlage O_2 vorfindet, falls die Entladungen nur vor sich gehen, wenn das Gas nach rechts beim Hin- und Herpumpen strömt, lassen Vf. vermuten, daß ein Teil des O_2 in Gestalt einer intermediären Zwischenverb. im Entladungsrohr festgehalten werde. Weitere Verss. zeigten, daß die fragliche Verb. zur definitiven B. von O_2 keines O_2 mehr bedarf. (Ztschr. f. physik. Ch. 107. 436—52. 1923. Breslau, Techn. Hochsch.) ULMANN.

A. Smits, *Über Schwefelsäureanhydrid*. (Ber. Sächs. Ges. Wiss., Math.-phys. Kl. 75 58—61. 1923. — C. 1923. III. 1300.) ULMANN.

A. Damiens, *Analytische Untersuchung der Verdampfung*. 3. Mitteilung. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 447. 174. 1548; C. 1921. III. 1390. 1923. I. 392.) Es ergibt sich die Notwendigkeit, die für die Tellurhalogenide früher durchgeführte therm. Analyse durch Unters. der Dämpfe zu ergänzen. Die direkte Best. des Dampfdruckes versagt, da dieser eine Resultante verschiedener Phänomene ist. Das angewandte Prinzip besteht darin, die Verdampfung fester Gemische bekannter Konst., oder fl. Gemische unter verschiedenen Bedingungen zu untersuchen. Sind die Dämpfe nicht einheitlich, sucht man sie durch fraktionierte Dest. zu trennen. Das Material der Unters. wird fein gepulvert, durch Seide gesiebt u. etwa 2 g werden in ein einseitig geschlossenes Röhrchen gebracht u. evakuiert eingeschmolzen. Hygroskop. Material, wie die Chloride, wurde in trockner, geschlossener Flasche auf 100° erhitzt u. schnell in die erhitzten Röhrchen überführt u. dann mit einem Rührstab zerkleinert. Die Kurven der Verdampfungsgeschwindigkeiten haben nur dann Sinn, falls das Vakuum völlig ist, da die Geschwindigkeit durch Druck stark beeinflußt wird. — Diese Bedingung ist bei sehr hygroskop. Substanzen nicht immer zu erreichen, da Spuren W. z. B. mit $TeCl_4$ gasförmigen HCl liefert, dessen Druck die Aufstellung einer Geschwindigkeitskurve unmöglich macht, es sei denn, daß man bei hohen Tempp. arbeiten kann. — Die Röhrchen werden zu mehreren in einen Al-Block gebracht, aus dem der obere Teil etwa zur Hälfte herausragt; dann wird in einem, auf bestimmte Temp. gebrachten elektr. Ofen erhitzt. Mehrere Versuchsreihen wurden bei verschiedenen Tempp. durchgeführt; auch die Dauer der Verss. wird variiert. Nach Beendigung des Erhitzens werden Rückstand u. die verschiedenen Sublimate nach Menge u. Zus. bestimmt, u. daraus die Kurven der durchschnittlichen Zus. des Dampfes u. die der mittleren Verdampfungsgeschwindigkeit aufgestellt. — Die Verdampfung kann sich in zweierlei Weise vollziehen: 1. Bei vertikaler oder schwach geneigter Stellung des Ofens werden die Sublimate unter dem Einfluß der aufsteigenden w. Luft von neuem erhitzt; enthält der Dampf eine endotherme Verb., so kann diese zerstört werden. Die mittlere Zus. bleibt dann dieselbe, sie kann einer definierten Verb. entsprechen, obwohl nur die Zersetzungsprodd. vorhanden sind. 2. Bei horizontaler Stellung des Ofens setzt sich das Sublimat an den k. Stellen an. Ein etwaiges neues Verdampfen erfolgt viel langsamer. Wird bei höherer Temp. u. dadurch schneller dest., so kann die endotherme Verb. unzersetzt, bzw. z. T. zersetzt erhalten werden.

Studiert wurden die Systeme TeJ_4-Te , $TeBr_4-Te$ u. $TeCl_4-Te$ u. es werden die therm. Kurven verglichen. Die Komponenten bilden jeweilig feste Lsgg. u. die Konst. der erhitzten MM. ist von gleicher Ordnung. Die Ergebnisse werden graph. wiedergegeben. Die Kurven zeigen die Beziehungen zwischen den Tempp. u. den möglichen Verb. In allen Systemen zeigt sich nur eine Verb. TeX_4 . Es ergeben sich folgende Gesetzmäßigkeiten: Im System TeJ_4-Te gibt es kein Zwischenprod. In den Systemen $TeBr_4-Te$ u. $TeCl_4-Te$ tritt ein Zwischenprod. auf; die Geschwindigkeitskurven zeigen ein Maximum in der Nähe von TeX_2 , etwas verschoben zur flüchtigsten Komponente des Systems TeX_4 . Die mittlere

Zus. des Dampfes ist für gewisse Zus. der erhitzten Gemenge die des Zwischenprod. Die Kurve, die die Zus. des Dampfes als Funktion der Zus. der erhitzten MM. wieder gibt, hat einen Knickpunkt, der an 2 verschiedenen Stellen liegen kann: a) nahe der Lage des Zwischenprod. u. etwas zur flüchtigsten Komponente verschoben (System $\text{TeBr}_4\text{—Te}$); b) im Falle der Rekrystallisation der erhitzten MM., wie im System $\text{TeCl}_4\text{—Te}$, nahe dem Punkte, der der Zus. eines der durch die Rekrystallisation entstandenen Prod. entspricht. Dementsprechend kann man in bestimmten Fällen durch langsames Abkühlen oder durch Abschrecken zwei Prodd. gleicher Zus., aber verschiedener Eigenschaften erhalten. Augenscheinlich liegt für das System $\text{TeBr}_4\text{—Te}$ ein Fall von Allotropie vor. — Für die Zus. der Dämpfe kann die Regel aufgestellt werden: Kann zwischen den Komponenten eines im festen Zustand im Gleichgewicht befindlichen binären Systems eine endotherme Rk. eintreten, so kann der Dampf die Zus. des Zwischenprod. besitzen oder auch mit der flüchtigeren Komponente angereichert sein. — Für die Bromide u. Chloride des Te ergibt sich, entgegen allgemeinen sonstigen Beobachtungen in der Chemie, daß die Absättigung der beiden ersten Valenzen des Te weniger Wärme entwickelt, als die der beiden letzten. — Es wird auf die weitgehende Analogie zwischen den Systemen $\text{CO}_2 + \text{C} \rightleftharpoons 2\text{CO}$ einerseits u. $\text{TeCl}_4 + \text{Te} \rightleftharpoons 2\text{TeCl}_2$ u. $\text{TeBr}_4 + \text{Te} \rightleftharpoons 2\text{TeBr}_2$ andererseits hingewiesen. (Ann. de Chimie [9] 19. 179—85. 1923.)

SIELISCH.

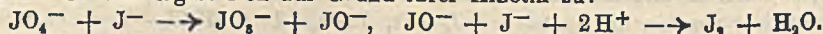
E. Abel und A. Fürth, *Kinetik der Perjodatreduktion durch arsenige Säure*. Vff. finden für die Geschwindigkeit der Perjodatred. durch arsenige Säure bei 25°: $-d[\text{JO}_4^-]/dt = -d(\text{AsO}_2^-)/dt = 5,5 [\text{JO}_4^-](\text{AsO}_2^-)$. — Die $[\text{H}^-]$ ist ohne Einfluß. Bei den Messungen wurde die Anfangskonz. des Perjodats im Verhältnis 4,5 : 1, die der arsenigen Säure 5 : 1 u. die $[\text{H}^-]$ 4000 : 1 variiert. (Ztschr. f. physik. Ch. 107. 305—12. 1923.)

ULMANN.

E. Abel und A. Fürth, *Kinetik der Jodbildung aus Jodid und Perjodat*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Kinetik der Jodbildung (in Acetat-Essigsäureleg. als Puffergemisch) gemäß der Gleichung: $\text{JO}_4^- + 2\text{J}^- + 2\text{H}^- = \text{JO}_3^- + \text{J}_2 + \text{H}_2\text{O}$ folgt dem bimolekularen Geschwindigkeitsgesetz:

$$-d[\text{JO}_4^-]/dt = -\frac{1}{2}d[\text{J}^-]/dt = +d[\text{J}_2]/dt = k[\text{JO}_4^-][\text{J}^-].$$

Bei den Messungen wurde die Anfangskonz. des Perjodats im Verhältnisse 4 : 1, Jodid 20 : 1 bzw. 100 : 1, Acetat 480 : 1 u. Essigsäure 3000 : 1 bzw. 6000 : 1 variiert. k ist bei niedrigem Acetatgehalt (bis ca. 0,1-n.) von der Essigsäure- bzw. $[\text{H}^-]$ unabhängig, vom Acetatgehalt selbst aber abhängig, indem die Konstante mit zunehmender Acetatkonz. zunimmt: ihr Zahlenwert für (nicht realisierbare) acetatfreie Legg. ist ca. 380, für 0,1 n. Acetat im Mittel 545 bei 25° (Zeit in Min.; Konz.: Mole/liter). — Bei höherer Acetatkonz. tritt schwache Essigsäure- bzw. (H^+) -Abhängigkeit auf und zwar um so merklicher, je höher der Acetatgehalt ist. k geht bei steigender $[\text{H}^-]$ durch ein Maximum. Die diesen Verhältnissen entsprechenden Zahlenwerte von k wurden im unters. Konz.-Bereich zwischen 239 u. 1024, speziell bei Essigsäure = 0,1, Acetat = 0,4-n. zu 707 gefunden. — Der Mechanismus des $\text{JO}_4^- - \text{J}^-$ -Rk. ergibt sich auf Grund ihrer Kinetik zu:



Im Zusammenbestehen von Perjodat, arseniger Säure u. Jodid liegt Jodionenkatalyse der $\text{JO}^- - \text{AsO}_2^-$ -Rk. vor, deren katalyt. Beschleunigung sich befriedigend vorausberechnen läßt. (Ztschr. f. physik. Ch. 107. 313—28. 1923. Wien, Techn. Hochsch.)

ULMANN.

Eugene C. Bingham und S. Bradford Stone, *Eine Untersuchung der Fluiditätsbeziehungen in dem System Salpetersäure, Schwefelsäure und Wasser*. Die Fluidität von 45 binären u. ternären Gemischen von HNO_3 , H_2SO_4 u. W. sind bei 10, 20 u. 40° gemessen worden. In zahlreichen Tabellen sind die Daten wiedergegeben,

u. Kurven, welche die Fluidität als Funktion der Konz. darstellen, sind aufgenommen, aus deren Krümmung entweder auf Dissoziation oder Lsg. geschlossen werden kann. In Einzelfällen läßt sich die Zus. der Lsg. aus der Konz. berechnen. Bei gleicher Fluidität sind die Konz., welche sich um 10 absol. Einheiten unterscheiden, berechnet u. graph. dargestellt. (Journ. Physical Chem. 27. 701—38. 1923. Easton [Pa.]) JOSEPHY.

R. M. Burns und G. A. Hulett, *Einige Eigenschaften des Graphits*. (Vgl. LOWRY u. HULETT, Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 1393; C. 1920. IV. 759.) Vf. untersuchen die D.D. verschiedener Graphitarten nach der Tauchmethode. Die in einer Stahlkugelmühle fein gepulverten Substanzen werden in einem kleinen Kolben mit capillarem Austrittsrohr unter Anwendung von 0,002 mm Vakuum auf 445° (S-Dämpfe) erhitzt u. nach 2—6 Stdn. durch Abschmelzen verschlossen. Die Kölbchen werden zur Best. der D. unter der betreffenden Fl. — meist W. — geöffnet. Ceylon Graphit (3,5% Asche) hat D.D. zwischen 2,285 u. 2,312. Durch Vorbehandlung mit rauchender HNO₃ u. Digestion mit wss. HF läßt sich die Asche bis auf 0,4% herabsetzen. Beim Erhitzen geht der Graphit unter Entbindung von Stickoxyden in eine äußerst voluminöse Form über, die unter W., CCl₄ u. CS₂ ein mit der Zeit fortschreitendes Ansteigen der D. zeigt. D. nach 5 Min. unter W. 1,047, nach 14 Tagen 1,743. Erst durch Anwendung von etwa 1800 Atmosphären Druck wird die Grenz-D. von 2,207 erreicht. Nach Vorbehandlung des voluminösen Graphits mit etwa 4400 Atmm. tritt die Erscheinung nur noch ganz schwach auf. Anfangsd. 2,10. — Alabama Graphit (4% Asche) gibt unter W. eine D. 2,339. Nach Behandlung mit HNO₃ + HF treten dieselben Erscheinungen wie bei Ceylon Graphit auf. End-D. 2,176. — Pennsylvania Graphit (4% Asche) zeigt D.D. zwischen 2,318 u. 2,385; nach der Säurebehandlung zeigt er allmähliche Einstellung auf 2,065. — Acheson Elektrodengraphit (0,1% Asche) zeigt n. Verb., Anfangs-D. 2,246, End-D. 2,247. — Die C-Modifikation, die durch Explosion von Graphitsäure beim Erhitzen erhalten wird, zeigt ein Anwachsen der D. von 1,820 bis 2,215 (660 Atm.). Trotz der feinen Verteilung halten Vf. diese C-Art für Graphit. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 572—78. 1923. Princeton [N. J.] Univ.) K. LINDNER.

J. N. Pring und E. O. Ransome, *Reaktion zwischen kathodischen Wasserstoff und Stickstoff bei hohen Drucken*. Die direkte Synthese von NH₃ aus kathod. H u. N₂ wurde bei verschiedenen Drucken untersucht. Bzgl. der App. vgl. Original. Bei Atmosphärendruck wurde höchstens 0,04% NH₃ erhalten, die Menge war nicht quantitativ bestimmbar. Bei Drucken zwischen 60 u. 104 Atmosphären wurden mit dem Neßlerschen Reagens 0,09% gefunden. Bei Drucken zwischen 300 u. 500 Atm. war auch unter den verschiedensten Versuchsbedingungen kein NH₃ nachweisbar. Die Temp. war in keinem Vers. höher als 60°. Die geringen NH₃-Ausbeuten bei den niederen Drucken schreiben Vf. einer therm. Wrkg. der erhitzten Leiter zu, u. sie nehmen an, daß zwischen N₂ u. kathod. H keine chem. Rk. stattfindet. Ferner folgern sie, daß die hohe reduzierende Wrkg. von H unter derartigen Überspannungen durch einen Ionenaustausch u. nicht durch eine sekundäre chem. Rk. verursacht wird. Die Trägheit des N₂ unter diesen Bedingungen wird durch den Mangel an Ionisation bedingt. (Trans. Faraday Soc. 17. 689—94. 1922. Manchester, Univ.) JOSEPHY.

Karl Becker, *Die Krystallstruktur der Metalle, Mischkrystalle und Metallverbindungen*. Vf. gibt eine Übersicht über die Gitterarten des period. Systems und über die Krystallstruktur der Mischkrystalle u. der Metallverb. (Vgl. auch BECKER u. EBERT, Ztschr. f. Physik 16. 165; C. 1923. III. 359.) (Ztschr. f. Metallkunde 15. 303—5. 1923. Berlin.) BECKER.

Lars Thomassen, *Die Krystallstruktur der Oberflächenschicht bearbeiteter Metalle*. Vf. zeigt durch Debye-Scherrer-Aufnahmen an gedrehten, polierten u.

gestzten Metallstäben, daß durch Bearbeitung der Oberfläche eines Metallstückes (Drehen, Polieren) größere Metallkristalle zerkleinert werden, wobei sich die Bruchstücke über die ganze Oberfläche verschmieren. (Ztschr. f. Metallkunde 15. 306. 1923. Christiania, Univ.)

BECKER.

M. Buou, *Darstellung der Alkalimetalle*. In der Hackspillschen Apparatur (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 446; C. 1911. II. 71) kann die Hochvakuum-pumpe durch eine Wasserstrahlpumpe ersetzt werden, wenn man die bei 350° einsetzende Gasentw. abwartet, bis der Druck wieder auf 20 mm fällt, u. dann die Verb. zur Pumpe abschließt. Das Verf. ist weit einfacher als das von ERDMANN. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 994—95. 1923. Straßburg.)

REIHLEN.

E. Moles und **J. M. Clavera**, *Revision des Atomgewichtes des Natriums*. (Vgl. Anales soc. espanola Fis. Quim. 20. 550; C. 1923. III. 1436.) Nach einem geschichtl. Überblick über die Best. des At.-Gew. des Na und nach Diskussion der Resultate, halten es Vff. für wünschenswert, eine neue Best. vorzunehmen und dabei ein vom Ag unabhängiges At.-Gew.-Verhältnis zu wählen. Vff. schlagen die Umwandlung von NaN_3 in NaNO_3 vor, die eine direkte Beziehung zwischen Na : N : O darstellt. Die Reinigung der Reagentien und die Apparatur werden kurz beschrieben. Als Mittel von 8 Verss. erhalten Vff. $\text{Na} = 22,998 \pm 0,002$ wenn $\text{N} = 14,008$ angenommen wird. Weiter folgt aus diesem Resultat: $C = 12,000$ und $S = 32,070$. (Ztschr. f. physik. Ch. 107. 423—35. 1923. Madrid, Lab. de Investig. fis.)

ULMANN.

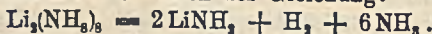
Charles A. Kraus und **Eustace J. Cuy**, *Die Bestimmung der Phasenbeziehungen im System Natriumamid-Kaliumamid aus den Schmelzpunktkurven*. Vff. untersuchen das System $\text{NaNH}_2\text{—KNH}_2$ nach der Methode der therm. Analyse. Die Amide werden aus Na, bezw. K u. NH_3 bei ca. 300° u. 10 Atm. Druck unter Ausschluß von Feuchtigkeit, O_2 u. CO_2 hergestellt. Die Schmelzpunktkurve sinkt von reinem NaNH_2 , F. 206,4° bis zu einem Eutekticum bei 92°, hebt sich langsam bis 120° dem Umwandlungspunkt der Verb. $\text{NaNH}_2 \cdot 2\text{KNH}_2$, um dann steil zum reinen KNH_2 , F. 329,0° anzusteigen. Das eutekt. Gemisch zwischen der Verb. u. reinem NaNH_2 enthält 33 Mol.-% KNH_2 . Aus der flachen Schmelzpunktkurve der Verb. folgern Vff. weitgehende Dissoziation in der Schmelze. Die Verb. ist mit der von FRANKLIN (Journ. Physical Chem. 23. 36; C. 1919. III. 212) beschriebenen ident., doch stimmen Vff. der Formulierung FRANKLINS als Komplexsalz mit Krystallammoniak oder koordinierten NH_3 -Moll. nicht zu, da die Verb. selbst im Hochvakuum bei hohen Tempp. kein NH_3 abgibt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 712—15. 1923. Worcester [Mass.] Clark-Univ.)

K. LINDNER.

L. Vegard, *Die Struktur der Krystalle von NaBrO_3 und NaClO_3* . (Vgl. Ztschr. f. Physik 12. 289; C. 1923. I. 1114.) Vf. hält in der Auseinandersetzung mit KOLKMEIJER, BIJVOET u. KARSEN (Ztschr. f. Physik 14. 291; C. 1923. III. 12) seine Parameterbest. an NaClO_3 u. NaBrO_3 aufrecht. (Ztschr. f. Physik 18. 379—81. 1923. Kristiania, Univ.)

BECKER.

F. Benoit, *Beitrag zur Kenntnis des Lithium-Ammoniums*. Die Einw. von NH_3 auf metall. Li wird nach der Isothermenmethode von BILTZ u. HÜTTIG (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 114. 241; C. 1921. I. 606) untersucht. Es existiert nur eine Verb. $\text{Li}_2(\text{NH}_3)_2$, NH_3 -Druck 1 Atm. bei 70,5°; Mol. Bildungswärme 8,67 Kal. Zers. sich langsam bei 12°, rasch bei 60° nach der Gleichung:



Das von MOISSAN beschriebene $\text{Li}(\text{NH}_3)_2$ ist ein Gemisch von $\text{Li}_2(\text{NH}_3)_2$ mit 28% LiNH_2 . (Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 908—17. 1923. Nancy.)

REIHLEN.

G. Tammann und **K. F. Grevemeyer**, *Über die thermischen Effekte auf den Erhitzungskurven von BaO , SrO und CaO und ihren Carbonaten im Graphitrohr*. Beim Erhitzen von CaO , SrO u. BaO in Graphitrohren werden therm. Effekte beobachtet, die bei der Verwendung von Porzellanrohren nicht auftreten. Die Er-

bitzungskurven zeigen erst einen beschleunigten u. dann einen verzögerten Anstieg der Temp. Vff. weisen nach, daß sich beim Erhitzen des Graphitrohres zwischen 700 u. 900° Gemische von CO_2 + CO bilden, die die Oxyde in Carbonate überführen. (Temp. des beschleunigten Anstiegs.) Die Temp. des verzögerten Anstiegs liegt durchweg um etwa 100° tiefer als die Temp., bei denen der CO_2 -Druck über den Carbonaten gleich einer Atmosphäre wird. Vff. weisen nach, daß trotzdem die Dissoziation der Carbonate die Ursache ist, da durch die Anwesenheit von CO der Partialdruck des CO_2 , also auch die Dissoziationstemp. der Carbonate erniedrigt wird. Am CaO zeigen Vff., daß beim Abkühlen des über die Dissoziationstemp. des CaCO_3 erhitzten Prod. kaum Carbonat entsteht, da die Rückbildung von CaCO_3 durch die starke Verkleinerung des CO_2 -Partialdruckes infolge Eindringens k. Luft sehr hinten gehalten wird. Wird nur bis 700° abgekühlt u. bei dieser Temp. gehalten, so wird CO_2 aufgenommen. Bei der Wiedererhitzung findet sich dann abermals verzögerter Temperaturanstieg infolge Dissoziation. SrCO_3 u. BaCO_3 sind im Gemisch mit Holzkohle schon bei 1000 bzw. 1100° in SrO bzw. BaO überzuführen, ohne daß die Oxyde wie sonst am Porzellanrohr anbacken. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 130. 205—8. Göttingen, Univ.) K. LINDNER.

M. Le Blanc und K. Richter, *Verhalten und Eigenschaften von Magnesiumoxyden verschiedener Herkunft*. Vff. gehen von verschiedenen, genau bestimmten (chem. Zus. u. Trockenvol.) Ausgangsmaterialien aus — nach mannigfaltigen Methoden dargestellte *bas. Mg-Carbonate*, n. $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCO}_3(\text{NH}_4)\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, *Magnesit*, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — welche sämtlich unter gleichen Bedingungen (Brennen im elektr. Ofen, 1 Stde. bei 810°—820°) in das Oxyd übergeführt werden. Bei fein kristallisierten Ausgangsmaterialien blieb die äußere Krystallgestalt erhalten. Die beim Brennen eintretende Sinterung stand nicht im Verhältnis zur Verminderung der M. Daraus folgern Vff., daß die mkr. sichtbaren Sekundärteilchen in eine große Zahl viel kleinerer Teilchen, die Primärteilchen, untergeteilt sein müssen. Da durch die röntgenograph. Unterss. bei allen Mg-Oxyden Würfelstruktur nachgewiesen wurde, sind die Primärteilchen durch Aggregation der Elementarwürfel entstanden zu denken. Die einzelnen Oxyde unterscheiden sich stark im Trockenvol. u. im Vol. unter Druck, ein Beweis dafür, daß Größe u. Gestalt der Sekundärteilchen sowie deren Porenvol. sehr verschieden sein müssen. Gleichzeitig zeigte es sich, daß die Stabilität der Sekundärteilchen sehr groß ist.

Die Best. der scheinbaren D. erfolgte nach der Pyknometermethode unter besonderen Vorsichtsmaßregeln. Die Abweichungen der verschiedenen Werte von einander (3,3316 bis 3,5927) führen Vff. auf die verschiedenen Porendimensionen zurück. Die viel größeren Unterschiede der D.D. bei den Literaturangaben beruhen offenbar darauf, daß die Oxyde nicht oder nur ungenügend entlüftet worden waren. Die Berechnung der D. aus röntgenograph. Daten (3,592) stimmt gut mit dem gefundenen höchsten Wert überein. — Die Best. der relativen Größe der aktiven Oberfläche einiger Oxyde durch Farbstoffadsorption ergab große Unterschiede (13—19% adsorbierte Farbstoffmenge), woraus Vff. schließen, daß die Größe der Primärteilchen bei den einzelnen Oxyden verschieden sein muß.

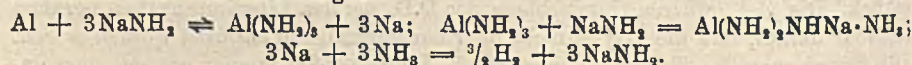
Zur Best. der Hydratationsfähigkeit der Oxyde diente ein unter besonderen Vorsichtsmaßregeln angewandtes gewichtsanalyt. Verf. Alle Oxyde zeigten einen S-förmigen Verlauf der Hydratationskurve. Die Geschwindigkeit der chem. Wasserbindung war bei den Oxyden aus *bas. Carbonaten* abhängig von deren Darst. Die Anwesenheit von Elektrolyten, besonders von Alkali bei der Fällung drückt die Rk.-Fähigkeit herab; ebenso zu kurzes oder zu langes Erhitzen des Nd. in der Lsg. Als Ursache nehmen Vff. die mehr oder weniger starre Koagulation der Carbonatteilchen durch den Elektrolyten an, die auf die Art der dispersen Raumerfüllung in den Sekundärteilchen der daraus hergestellten Oxyde von Einfluß war.

Langes Auswaschen der Ausgangsmaterialien verbessert infolge Dispersion die Hydrationsfähigkeit. Bei den Oxyden aus feinkristallinem Ausgangsmaterial konnten Vf. zeigen, daß bei übereinstimmender Sekundärteilchengröße die Rk.-Fähigkeit von der Größe des Vol.-Elementes des Ausgangsmaterials, bezogen auf ein Mg-Atom, abhängig ist. Die Differenzen aus den Sechs- u. Dreistundenwerten der H₂O-Einw. für die Hydratation zeigen eine strenge Parallelität mit den Adsorptionswerten, ein Zeichen, daß die Hydratationsgeschwindigkeit in diesem Bereiche eine Funktion der aktiven Oberfläche ist.

Die Auflösungsgeschwindigkeit der Oxyde in verd. Säuren stellten Vf. nach einem besonderen elektrolyt. Verf. fest, bei welchem die [H⁺] konstant (p_H = 8,7) gehalten werden konnte. Von Einfluß erwies sich die Größe der „äußeren“ Oberfläche der Sekundärteilchen. Bei der Best. der Auflösungsgeschwindigkeit der *Mg-Hydroxyde* zeigte es sich, daß die Unterschiede, die einzelnen MgO-Sorten bei der Auflösung zeigten, auch bei den daraus hergestellten Hydroxyden wiederzufinden sind. Auffällenderweise entsprach eine Erhöhung der angewandten Hydroxydmenge nicht der Zunahme der Auflösungsgeschwindigkeit, sondern letztere stieg viel stärker, als zu erwarten war. Aus der viel geringeren Auflösungsgeschwindigkeit der Mg-Hydroxyde gegenüber der der Oxyde muß geschlossen werden, daß unter den angewandten Bedingungen die Auflösung des Oxydes nicht über das Hydrat geht. Leitfähigkeitsmessungen gesätt. Lsgg. mit MgO als Bodenkörper zeigten, daß die Leitfähigkeit zu Beginn, solange der Bodenkörper hauptsächlich noch aus Oxyd bestand, größer ist als nach der Umwandlung in das Hydroxyd. Bei langem Behandeln mit W. nimmt die Lösungsgeschwindigkeit der Hydroxyde stark ab. — Sämtliche Vers.-Resultate sind im Original übersichtlich zusammengestellt. (Ztschr. f. physik. Ch. 107. 357—402. 1923. Leipzig, Univ.) ULMANN.

Einar Billmann, *Über die Sublimation von Aluminiumchlorid*. AlCl₃ für Friedel-Craftssche Rk. kann in einem weiten Reagensglas, dessen Öffnung mit einem Eisenblech bedeckt u. dessen obere Hälfte durch einen feuchten Lappen gekühlt wird, sublimiert werden. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 995—96. 1923. Kopenhagen.) REIHLEN.

F. W. Bergstrom, *Verdrängung von Metallen aus Lösungen ihrer Salze durch weniger elektropositive Elemente*. I. *Der Ersatz von Natrium und Kalium durch Magnesium und Aluminium*. Mg ist wl. in fl. NH₃, noch weniger Al. Doch gehen beide in Lsg., wenn das NH₃ Na oder K oder die Amide dieser Metalle gel. enthält. Die Einw. von amalgamiertem Al auf die Lsg. von NaNH₂ verläuft wahrscheinlich nach den Gleichungen:



Enthält das NH₃ metall. Na statt des NaNH₂, so wird wahrscheinlich durch den katalyt. Einfluß des Al u. Hg primär NaNH₂ gebildet. Die Rk. zwischen KNH₂ u. Mg oder amalgamiertem Al verläuft analog. *Natriumammonaluminat* krystallisiert bei -40° aus der mäßig konz. Lsg. in feinen Nadeln. Wurde nach dem Verschwinden der blauen Farbe des Na die Lsg. auf 0° gekühlt, so wurden manchmal stumpfe Prismen erhalten. Nach dem Trocknen bei -33° oder bei Zimmertemp. im Vakuum zeigt die Verb. die Zus. AlNa(NH₂)₄. Es werden die Konstst. Al(NH₂)₂NHNa·NH₃, Al(NH₂)₃·NaNH₂ u. Na[Al(NH₂)₄] angegeben. Bei 90° tritt Schmelzen u. NH₃-Abspaltung ein, der Rückstand ist eine glasartige M. der Zus. Al(NH₂)₂NHNa. W. löst fast vollständig zu einem Na-Aquoaluminat; bei Zusatz von HCl entstehen AlCl₃, NaCl u. NH₄Cl. — Auffälligerweise wirkt NaNH₂ 2—3 mal so schnell auf Al ein als KNH₂. Vielleicht überzieht das leichter l. KNH₂ das Al schnell mit einer dichten Schicht von Al(NH₂)₃, die die weitere Einw. er-

schwert. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 2788—94. 1923. Worcester [Mass.], Univ.) HERTER.

J. Clarens, *Einwirkung von Rhodaniden auf Ferrisalze und von Ferrisalzen auf Rhodanide*. Versetzt man eine verd. Lsg. von FeCl_3 mit einem Überschuß von Alkalirhodanid, so läßt sich die entstehende rote Verb. leicht ausäthern, die w. Lsg. wird entfärbt, der Ä. rotviolett. Auf Zusatz von mehr FeCl_3 wird der Ä. entfärbt, die w. Schicht orangerot. Um nachzuweisen, daß dies nicht auf Oxydation des HSCN durch Fe^{+++} zurückzuführen ist, wurde eine gegen KMnO_4 eingestellte Rhodanidlsg. mit überschüssigem FeCl_3 versetzt, mit Ammoniak gefällt, abfiltriert u. wieder titriert. Das angesäuerte frische Filtrat gibt mit FeCl_3 eine Ä. nicht färbende gelborange Färbung; das einige Zeit sich selbst überlassene Filtrat dagegen die n., rote, in Ä. l. Färbung. Ganz ebenso verhält sich eine Lsg. von Dithiocyanwasserstoff (HSCN_2), es ist deshalb wahrscheinlich, daß sich HSCN durch FeCl_3 zu $(\text{HSCN})_2$ polymerisiert. Die Ansicht von DURAND u. BAILEY (Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 654; C. 1923. III. 547), daß Ferrirhodanid von wss. Ä. unter Umständen nicht gel. werde, ist irrig. Seine äth. Lsg. wird durch Ausschütteln mit angesäuertem W., das sich dabei gelborange färbt, stets völlig farblos, wobei sich im W., weil kein Überschuß von Rhodan vorhanden, nicht das rote Fe-Rhodanid, sondern das gelborange Dirhodanid bildet. Mit KSCN geschüttelt, wird der Ä. rot, indem dem Fe-Dirhodanid das Fe entzogen wird. Die übliche Rhodan-Eisenrk. ist somit für beide Ionen stets zuverlässig, wenn Rhodan im Überschuß angewandt wird. Verwechslung mit andern Ferrifarbrkk. in saurer Lsg. ist kaum denkbar. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 988—91. 1923.) REI-

G. Phragmén, *Über Silicium-Eisenlegierungen*. Vf. untersucht das System Fe-Si nach der Debye-Scherrer-Methode u. vergleicht die Ergebnisse mit dem mittels der therm. Analyse aufgenommenen Zustandsdiagramm. Zum Zusammenschmelzen der einzelnen Legierungen benutzt er einen Vakuumofen in der Konstruktion einer Siegbahnischen Metallröntgenröhre, bei welcher an Stelle der Antikathode ein Magnesiatiegel mit dem zu schmelzenden Metall eingesetzt ist. Der Metallkörper der Röhre wird dann bis zum Röntgenvakuum evakuiert u. eine Gleichspannung von 50000 Volt angelegt. Durch die auf den Tiegel auftreffenden Kathodenstrahlen kann dieser bis 2500° erhitzt werden. Betrachtet man die Legierungen mit zunehmendem Si-Gehalt, so zeigt sich bei 17% Si neben dem Gitterspektrum des Fe die Andeutung eines zweiten Gitters, welches mit steigendem Si-Gehalt intensiver hervortritt, während die von Fe herrührenden Interferenzen schwächer werden. Bei 33% Si ist dieses neue Gitter allein vertreten (FeSi). Bei 40% Si tritt neben diesem Gitter eine zweite Serie von Linien auf, welche bei 50% Si allein vorhanden ist (FeSi_2). Mit weiter ansteigendem Si-Gehalt treten dann neben dem letzterwähnten Gitter die typ. Linien des Si-Gitters auf. Andere Gitterspektren als jene von Fe, FeSi , FeSi_2 , Si wurden nicht nachgewiesen. Die früher vermuteten Verb. Fe_2Si u. Fe_3Si_2 scheinen aber nicht zu existieren. Im Zustandsdiagramm müssen aber nur diese Bestandteile vorhanden sein. Schiffe an den Schmelzen mit 25—35% Si zeigen deutlich tetraederförmige Krystalle. Laueaufnahmen ergaben, daß die Verb. FeSi zu der tetartoedr. Klasse des regulären Systems gehört. Die aus dem Debye-Scherrer-Diagramm berechnete Kantenlänge des Elementarwürfels beträgt 4,48 Å. Die Anzahl der FeSi -Moleküle im Elementarparallelepiped ist $4 \cdot D = 6,03$. Bei den Schmelzen mit 50% Si bestand dagegen die Hauptkomponente aus blätchenförmigen Krystallen, die sich im Lauephotogramm als von tetragonaler Symmetrie erwiesen, $a = 2,69$, $c = 5,08$ Å, mit einem Mol. FeSi , im Elementarkörper. $D = 5,08$. Mit steigendem Si Gehalt von 0—17% Si nimmt die Kante des Elementarwürfels des Fe kontinuierlich von 2,86 auf 2,81 Å ab, um dann konstant zu bleiben. Dabei sinkt die D. von 7,86 auf 6,89. Es scheinen dabei die Si-Atome die Fe-Atome im

raumzentrierten kub. Gitter teilweise zu ersetzen. (Jernkontorets Annaler 1923. 121—131. Stockholm. Sep. v. Vf.)

BECKER.

W. Smith, Darstellung von reinem Manganochlorid aus Rückständen der Chlorgewinnung. Vf. weist nach, daß die vielbeschriebene Methode zur Darst. von $MnCl_2$ aus Braunstein, nach der Fe^{+++} durch $MnCO_3$ gefällt wird, stets ein durch $FeCl_3$ u. $CaCl_2$ verunreinigtes Prod. liefert. Zur Reindarst. wird das Filtrat der Rückstände von der Cl -Gewinnung eingedampft, kurz bis fast zur dunkeln Rotglut erhitzt, mit h. W. extrahiert, filtriert u. zur Fällung von Fe , Co etc. h. mit $(NH_4)_2S$ versetzt, bis rein hellbraunes MnS ausfällt. Filtrat wird dreimal mit konz. HNO_3 abgeraucht u. gegläht, Rückstand (MnO_2 u. $Ca(NO_3)_2$) mit verd. HNO_3 gekocht, reines MnO_2 bleibt zurück. Aus Ca -haltigem $MnCl_2$ kann man durch Oxydation mit Cl u. $NaOH$ kein reines MnO_2 erhalten, weil stets Ca vermutlich als $Ca(HMnO_4)_2$ mitgefällt wrd. (Chem. News 128. 1—2.)

REIHLEN.

Erwin Birk und Wilhelm Biltz, β -Kobaltojodid. α - CoJ_2 , (vgl. BILTZ u. BIRK, S. 27) wird im Vakuum bei 300° getrocknet u. dann im Hartglasrohr im höchsten durch Vereinigung von Quecksilberdampfstrahl- mit Diffusionspumpe erreichten Vakuum erhitzt. Bei 570 — 575° sd. die Substanz unter teilweiser Zers., wobei Co , J , schwarzes α - CoJ_2 u. gelbes β - CoJ_2 gebildet werden. Aus 10 g α - CoJ_2 entsteht im höchsten Vakuum nur $0,1$ g β - CoJ_2 . Das Prod. gibt mit W. eine hellweingelbe Lsg., der mit Chlf. wenig J entzogen wird, worauf die Lsg. farblos wird. Bei Zimmertemp. ist die Lsg. tagelang haltbar, beim Erwärmen schlägt sie in Rosa um. Vf. nehmen Hydratisomerie des gel. Prod. an. D_{20}^{25} des β - CoJ_2 ist $5,45$, des α - CoJ_2 $5,58$. Ein Hydrat oder Ammin war nicht zu isolieren. Die Verb. wird bei 400° im Vakuum schwarz, ohne in die α -Form überzugehen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 128. 45—48. 1923. Hannover, Techn. Hochsch.) K. LI.

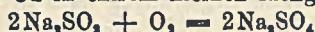
A. E. H. Tutton, Vollendung der Untersuchung über die monosymmetrischen Doppelsulfat- und Doppelselenatexahydrate und die daraus abgeleiteten Hauptschlußfolgerungen. (Vgl. Proc. Royal Soc. London Serie A. 101. 225; C. 1922. III. 1216.) Vf. gibt das ausführliche Zahlenmaterial über kristallograph. u. opt. Messungen der isomorphen Reihen $R_2M(SeO_4)_2 \cdot 6H_2O$ wieder, wobei $R = K, Rb, Cs, NH_4$, $M = Ni, Fe, Co, Mn, Cu, Cd$. Diese Reihe gehört der monoklin.-prismat. Krystallklasse an. Die Salze der Ni -, Co - u. Cu -Gruppe, sowie die Salze der Mn -Gruppe ($K_2Mn(SeO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ist nicht existenzfähig) konnten ohne weiteres dargestellt werden. Dagegen bereitete die Darst. der Fe - u. Cd -Gruppe Schwierigkeiten wegen der geringen Beständigkeit der K -Salze u. bei der Cd -Gruppe auch des Rb - u. Cs -Salzes. In einer Tabelle im Original ist das gemessene Achsenverhältnis u. die D . der Salze angegeben. Außerdem ist im Original enthalten die Orientierung der opt. Indikatrix, die opt. Achsenwinkel, die Brechungsexponenten, das Achsenverhältnis der opt. Indikatrix, die spezif. u. molekulare Refraktion u. Dispersion, sowie die top. Parameter. Diese erwähnten morpholog. Eigenschaften zeigen einen regelmäßigen Verlauf proportional der Atomordnungszahl der Metallatome. Besonders auffällig ist dies bei dem Krystallhabitus zu beobachten. Das K -Salz zeigt eine von dem Cs -Salz weitgehend verschiedene Krystallform, indem Flächen, die bei einem eben nur angedeutet sind, bei dem anderen überaus stark entwickelt sind. In bezug auf Formenentw. steht das Rb -Salz dann gerade in der Mitte. Ein Vergleich der Zahlenreihen des Vfs. mit den BRAGGSchen Atomradien zeigt vollkommene Übereinstimmung im Gang der einzelnen Glieder. Danach sind die NH_4 u. Rb -Salze einer jeden Gruppe im Vol. nur äußerst wenig verschieden u. vollkommen isostrukturell, was auch durch Röntgenaufnahmen bestätigt wurde. Schließlich gibt Vf. zum Vergleich die top. Parameter u. die röntgenograph. bestimmten absol. Dimensionen der rhomb. Alkalisulfate an. (Ztschr. f. Krystallograph. 58. 40—74. 1923. Yelverton.)

BECKER.

G. Fowles, *Die Unbeständigkeit von Cuprihydroxyd*. Außer der blauen, gelatinösen Form des Cu-Hydroxyds, die namentlich in der Hitze rasch in schwarzes hydratisches CuO übergeht, existiert noch eine beständige, krystalline, blaue Form, am leichtesten erhältlich durch Zersetzen krystallisierter, bas. Cu-Salze mit 10% NaOH, aber auch aus der sorgfältig gewaschenen gelatinösen Form auf Stehenlassen bei 0°. Auch durch Zusatz gewisser Metallsalze, z. B. MnSO₄, wird das gelatinöse Hydroxyd granuliert u. dadurch stabilisiert, was BANCROFT als Schutzkolloidwrkg., herrührend von Adsorption von MnO auf dem Cu(OH)₂, anspricht. WEISER (Journ. Physical Chem. 27. 501; C. 1923. III. 821) zeigt, daß derselbe Effekt auch durch CuSO₄ hervorgebracht wird, u. nimmt an, daß nur sauer reagierende Salze diese Wrkg. haben, indem sie das Hydroxyd zunächst lösen u. dann wieder auskrystallisieren lassen. Vf. zeigt, daß WEISER mit alkalihaltigem Hydroxyd gearbeitet hatte, das durch den CuSO₄-Zusatz gereinigt wurde. Ferner läßt sich durch einen kleinen Überschuß von kryst. Cu(OH)₂ aus verd., h. CuSO₄-Lsg. das Cu quantitativ als blaßgrünes CuSO₄·3Cu(OH)₂ ausfällen, so daß von einer lösenden Wrkg. keine Rede sein kann. Auch die Ansicht von CHATTERJI u. DHAR (Trans. Faraday Soc. 16. 122; C. 1922. I. 995), daß beim Kochen von gefällttem schwarzen CuO-Hydrat mit wenig CuSO₄ Cu-Hydroxyd entstehe, ist falsch, es entsteht das obige bas. Sulfat. — Das kryst. Cu(OH)₂ ist recht beständig, erst nach 2 Jahren bemerkt man eine Verfärbung, ein 10 Jahre altes Präparat ist bläulich schiefergrau u. hat 2% W. verloren, ein 12-jähriges schwarz. Anwesenheit von Alkalisalzen u. besonders Ammoniak beschleunigen die Umlagerung in CuO katalytisch. (Chem. News 128. 2—5. Hammersmith.)

REIHLN.

Edward Mack, Gerard G. Osterhof und Hobart M. Kraner, *Der Dampfdruck von Kupferoxyd und Kupfer*. TITOFF (Ztschr. f. physik. Ch. 45. 641; C. 1904. I. 142) hat festgestellt, daß Cu in extrem kleinen Mengen die Rkk.:



außerordentlich beschleunigt. Vf. benutzen diese katalyt. Methode, um durch Vergleich den Dampfdruck von CuO u. Cu zu ermitteln. Sie bestimmen die Geschwindigkeitskonstanten für Na₂SO₃ in Leitfähigkeitsw. ohne u. mit bekannten sehr geringen Zusätzen von CuSO₄ (10⁻⁶ bis 10⁻⁹ n.) u. vergleichen mit diesen Werten die Zahlen, die sie durch Überleiten von Gasen über die erhitzten Materialien u. Einleiten des Gasstromes in die NaSO₃-Lsgg. erhalten. CuO-Dampfdruck: bei 600° 1,34·10⁻⁷ mm, bei 800° 1,15·10⁻⁴ mm, bei 900° 6,8·10⁻⁴ mm u. bei 1000° 0,86·10⁻⁴ mm. Cu-Dampfdruck: bei 810° 5,4·10⁻⁷ mm. Aus der integrierten

Gleichung von CLAPEYRON-CLAUSIUS $\log p_2 - \log p_1 = \frac{H}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2}$ berechnen

Vf. die Verdampfungswärme H für CuO unter der Annahme, daß diese sich mit der Temp. nicht ändert. Der Wert liegt zwischen 600 u. 800° bei 63000 cal. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 617—23. 1923. Columbus [Ohio] Univ.) K. LI.

Clara di Capua, *Über die Härten der Legierungen von Blei und Thallium und von Cadmium und Thallium*. (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 32. I. 282; C. 1923. III. 1258.) Nach dem tabellar. u. graph. dargestellten Zustandsdiagramm bilden 6—23% Pb in Tl feste Lsgg. Die Härtediagramme zeigen, daß das System Tl—Pb zwischen 50—60% Tl u. bei 94% Tl Maxima u. bei ca. 80% Tl ein Minimum besitzt, während das System Tl—Cd mit zunehmendem Tl-Gehalt beständig an Härte verliert. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 32. II. 343. 1923.)

DEHN.

Wilhelm Biltz und Wilhelm Fischer, *Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre*. XXI. *Über Ammoniakate der Halogenide des zweiwertigen Zinns*. (XX. vgl. BILTZ, HANSEN u. MANGER, S. 22.) Zwischen SnCl₂, SnBr₂, SnJ₂ u. NH₃ waren die Verb. SnCl₂·2NH₃, SnCl₂·1NH₃, 3SnCl₂·2NH₃ u. SnJ₂·2NH₃ be-

kannt. Die Ergänzung der höheren Ammoniakate durch Aufbau aus wasserfreiem Salz u. überschüssigem fl. NH_3 bei $-78,5^\circ$ bietet keine Schwierigkeit. Abgebaut wird im Tensiometer, wobei die Best. ammoniakärmerer Bodenkörper, besonders des Chlorürs, die keine scharf definierten Phasen liefern, durch calorimetrische Messungen vervollständigt wird.

Zinnchlorürammoniakate. Die Isothermen zeigen das Bestehen von $\text{SnCl}_2 \cdot 9\text{NH}_3$ u. $\text{SnCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$, deren Tensionswerte mitgeteilt werden, vielleicht auch von $\text{SnCl}_2 \cdot 2,5\text{NH}_3$, bieten dagegen keine Beweise für ein Di- oder Monoammin. Auch die bei 300° unter Braunfärbung erhaltene Schmelze, die NH_3 entsprechend der Formel $3\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ aufnahm, kann nicht als Verb. von bestimmter Zus. angesehen werden. **Zinnbromürammoniakate.** Mit Sicherheit bestehen die Verbb.: Ennea-, Pent-, Tri-, Di- u. Monamminstannobromid. Für ein Dekammin, das sich im Drucke nur wenig von dem an SnBr_2 gesätt. fl. Ammoniak unterscheiden kann, sind Andeutungen vorhanden. Von den 4 ersten Verbb. sind die Tensionswerte angegeben. **Zinnjodürammoniakate.** Nach den Isothermen bestehen die Verbb.: $\text{SnJ}_2 \cdot 10\text{NH}_3$ bzw. 9NH_3 , $\text{SnJ}_2 \cdot 5\text{NH}_3$, $\text{SnJ}_2 \cdot 3\text{NH}_3$, $\text{SnJ}_2 \cdot 2\text{NH}_3$, $\text{SnJ}_2 \cdot \text{NH}_3$, für welche Tensionsmessungen vorliegen, vielleicht auch $\text{SnJ}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{NH}_3$. — Die aus den Tensionswerten nach NERNST berechneten sog. Teilbildungswärmen der einzelnen Ammoniakate werden durch geeignete Kombination mit den calorimetr. gefundenen sog. Gesamtbildungswärmen verglichen. Die mit den Gesamtbildungswärmen als Abszisse gezeichneten Valenzisobaren zeigen, daß die Beständigkeit der Verbb. weniger stark von dem Wechsel des Anions abhängt als sonst, u. daß die Reihenfolge der Beständigkeit $\text{Cl} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{J}$ hier nicht eingehalten ist. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Chem. 129. 1—14. 1923. Hannover, Techn. Hochsch.) ZICKERMANN.

L. W. Mc Keehan, *Die Krystalstruktur von Silber-Palladium- und Silber-Goldlegierungen.* Vf. untersucht diese Legierungen nach der Pulvermethode unter Verwendung einer durch ZrO_2 gefilterten Mo- K_α -Strahlung u. einer Kamera von 20,36 cm Radius, was eine hohe Meßgenauigkeit ermöglicht. Die Proben wurden zu dünnen Folien ausgewalzt, dann bei $830\text{--}940^\circ$ angelassen, abermals gewalzt u. dann wieder angelassen u. in jedem Stadium eine Aufnahme gemacht. Die Kaltbearbeitung ist ohne Einfluß auf die Größe der Gitterkonstante, denn in den letzten drei Stadien der Bearbeitung zeigt diese denselben Wert. Lediglich zwischen der ersten Bearbeitung u. dem ersten Anlassen zeigen die Werte eine Differenz von höchstens $0,03 \text{ \AA}$. Doch braucht diese kleine Abweichung nicht unbedingt auf eine Deformation des Raumgitters zurückzuführen zu sein. Wie die folgende Tabelle zeigt, bilden, besonders bei den Ag-Au-Mischkristallen, die Gitterkonstanten nicht immer die entsprechenden Mittelwerte:

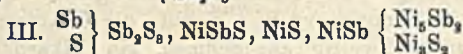
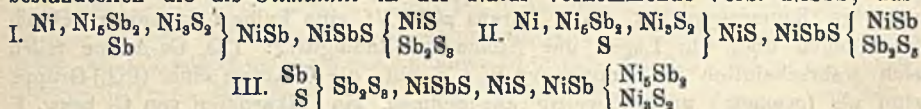
Ag	4,080	AgAu ₄	4,082	Ag ₃ Pd ₂	4,023
Ag ₄ Au	4,104	AgAu ₆	4,096	AgPd	4,006
Ag ₃ Au ₂	4,112	Au	4,075	Ag ₂ Pd ₃	4,004
AgAu	4,082	Ag	4,080	AgPd ₃	3,949
Ag ₂ Au ₃	4,091	Ag ₂ Pd	4,090	AgPd ₂	3,924
Ag ₃ Au ₇	4,072	Ag ₃ Pd	4,075	Pd	3,900

Vf. erklärt die Tatsache, daß Ag_3Au_2 , Ag_2Au_3 , Ag_3Au_7 u. Ag_3Pd_2 einen erheblich größeren Wert der Gitterkonstanten aufweisen als die Mischungsregel bedingt, aus der Tamman'schen Theorie der Mischkristallbildung (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 107. 1; C. 1919. III. 453). Nach dieser sind in einem regulären flächenzentrierten Gitter (welches all die genannten Legierungen bilden) vor allem die Mischungstypen A₃B, AB, AB₃ gleichmäßig homogen u. symmetrisch, während die anderen Glieder eher zu Gitterstörungen neigen. Den Vorgang der Kaltbearbeitung faßt Vf. als ein Zerbrechen größerer Kristallindividuen auf. Dabei werden die

Bruchstücke umorientiert u. gegenseitig verschoben. (Physical Review [2] 20. 424 bis 432. 1922. New York.)

BECKER.

W. Guertler, *Betrachtungen zur theoretischen Metallhüttenkunde*. III. *Gleichgewichte zwischen Metallpaaren und Schwefel*. H. Schack. VI. *Das ternäre System Nickel-Antimon-Schwefel*. (Vgl. Metall u. Erz 18 438; C. 1921. I. 1318.) Die binären Systeme ergeben als unzers. schm. Verb. NiSb , Ni_5Sb_2 , Ni_3S_2 , NiS (noch nicht rein dargestellt), Sb_2S_3 . Schmelzen in den Klärkreuzpunkten $\text{Ni-Sb}_2\text{S}_3$ mit $\text{Ni}_5\text{Sb}_2\text{-Ni}_3\text{S}_2$ u. $\text{Ni-Sb}_2\text{S}_3$ mit $\text{NiSb-Ni}_3\text{S}_2$ zeigen in den Schliften Ni_5S_2 gelblich, Ni_3Sb , rosa, NiSb violett. Alkoh. J-Lsg. ätzt Ni_5Sb_2 schwarz, J-KJ-Lsg. hellgrau. Die Schmelze im Klärkreuzpunkt $\text{Ni-Sb}_2\text{S}_3$ mit $\text{Sb-Ni}_3\text{S}_2$ ergibt unter 3 Gefügebestandteilen die als *Ullmannit* in der Natur vorkommende Verb. NiSbS , aus-



gezeichnet durch die nach hellblauer u. vor schwarzer eintretende regenbogenfarbige Ätzung mit HNO_3 . Nur aus dieser Krystallart besteht die Schmelze mit 27,7% Ni, 57,7% Sb, 15,2% S. Die Schnitte zwischen NiSbS u. NiSb , NiS , Sb_2S_3 sind quasi-binär; ebenso NiSb-NiS . Die Mischungslücke im System $\text{Sb-Sb}_2\text{S}_3$ von 2,5 bis 26,5% S erstreckt sich in das ternäre System hinein. In diesem konnte sie nur im Teilsystem $\text{NiS-NiSbS-Sb}_2\text{S}_3$ genau festgelegt werden, u. zwar nur mkr., weil die Emulsionen aus den beiden Schichten sich nicht restlos entmischen lassen. Die Mischungslücke erstreckt sich auf der einen Seite bis unmittelbar an das System NiS-NiSbS , auf der anderen bis nahe an Sb_2S_3 . — Das Diagramm des Systems s. im Original. — Die Gefügebestandteile ordnen sich nach abnehmender Verwandtschaft zum S nach I.; nach abnehmender Verwandtschaft zum Sb nach II.; nach abnehmender Verwandtschaft zum Ni nach III. (Metall u. Erz 20. 162—67. 1923. Charlottenburg, Techn. Hochsch.)

PETERS.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

Johannes Leonhardt, *Röntgenographische Untersuchungen am Topas*. Zur Best. der Raumgruppe des Halbedelsteins *Topas* wurden Schlitze nach (100), (010), (001), (110), (021) u. (111) aus Krystallen von San Louis Potosi (Mexiko) nach der Methode der Laue- u. Drehspektrogramme untersucht. In den Lauediagrammen bekunden sich ca. 608 verschiedene Formen von Strukturebenen, die die Zugehörigkeit zum rhomb. Krystallsystem erweisen u. mit guter Annäherung dem „Gesetz der mittleren Indices“ genügen. Die Drehkrystallmethode erwies sich im Laufe der Unters. als wertvollstes Hilfsmittel der Raumgruppenbest., die Drehspektrogramme weisen eindeutig auf die Raumgruppe V_h^{16} hin. Der Elementarkörper ist einfach primitiv mit 4 Molekülen $(\text{F,OH})_2\text{Al}_2\text{SiO}_4$. Seine Kantenlängen sind $a_0 = 4,64 \text{ \AA}$, $b_0 = 8,78 \text{ \AA}$, $c_0 = 8,37 \text{ \AA}$. (Genauigkeit ca. $1\frac{1}{2}\%$) u. stimmen mit dem kristallograph. Achsenverhältnis $a : b : c = 0,5285 : 1 : 0,9540$ überein. Die 16 Atome zerfallen in 2×8 , so daß geometr. SiO_4 -Gruppen im Feinbau nicht existieren, dagegen können SiO_4 -Gruppen bestehen. Die Punktlagen ohne Freiheitsgrad bilden basiszentrierte Gitter a_0 , b_0 , $\frac{1}{2}c_0$, welche an das von anderen Autoren (TSCHERMAK) angenommene Achsenverhältnis $0,5285 : 1 : 0,4770$ erinnern. Über diese Spaltbarkeit nach (001) kann infolge Fehlens der vollständigen Strukturbest. vorläufig kein gittertheoret. Grund angegeben werden. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1923. 641—43. Leipzig, Univ.)

SCHIEBOLD.

Hans Hentschel, *Röntgenographische Untersuchungen am Apatit*. Vf. hat mit Hilfe von Laue- u. Drehspektraldiagrammen die mineralog. äußerst interessante

Gruppe der Apatite verschiedener Herkunft (Jumilla, Rothenkopf im Zillertal usw.) hinsichtlich ihrer Symmetrie u. Raumgruppe untersucht. Die Lauediagramme nach den Flächen (0001), (10 $\bar{1}$ 0), (11 $\bar{2}$ 0), (10 $\bar{1}$ 1) u. (11 $\bar{2}$ 1) stehen mit der hexagonal-bipyramidalen Klasse im Einklang. Die auftretenden Strukturebenen sind in einer Tabelle systemat. zusammengestellt. Rechte u. linke Formen sind hieran nahezu gleichmäßig beteiligt, aus ihnen ergibt sich als Mittelwert das Achsenverhältnis $a : c = 1 : 0,7325$, das dem goniometr. gemessenen $a : c = 1 : 0,7317$ nahekommt. Aus den Drehspektrogrammen ergeben sich als Kanten des hexagonalen Elementarkörpers $a = 9,41 \pm 0,02 \text{ \AA.}$, $c = 6,88 \pm 0,02 \text{ \AA.}$, welche Mittelwerte für die Apatite mit einem Achsenverhältnis $a : c$ zwischen $1 : 0,7313$ bis $1 : 0,7347$ darstellen. Im Elementarkörper sind 2 Moleküle $\text{Ca}(\text{F,Cl}) \text{Ca}_4(\text{PO}_4)_6$ enthalten, die zugehörige Raumgruppe ist C_{6h}^3 . Daraus zieht Vf. eine Reihe allgemeiner Schlußfolgerungen über die Lagen der Atome im Raumgitter: Die Ca-Atome teilen sich wahrscheinlich in Gruppen zu 2, 4, 6 auf, die O-Atome einer (PO_4) -Gruppe sind als (geometr.) ungleichwertig anzunehmen, ein Vikariieren von Cl bzw. F einerseits u. OH bzw. SO_4 u. CO_3 andererseits ist nicht anzunehmen, auch können die Cl- bzw. F-Atome keine einzahligen Punktlagen innehaben. Eine vollständige Strukturbest. wurde infolge der Unsicherheit der Streufaktoren nicht unternommen. Vf. weist auf die z. T. beträchtliche Fluorescenz der Apatitkrystalle im Röntgenlicht hin, deren Intensität stark mit dem V. schwankt. Stärkste Fluorescenz zeigen die violetten Krystalle von Ehrenfriedersdorf, sehr schwache die gelbgrünen von Jumilla. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1923. 609—26.) SCHIEBOLD.

Gr. Petunnikoff, *Über eine Erdölagerstätte in Montenegro*. Vf. beschreibt ein Ölvorkommen in der Nähe des Skutarisees, welches sich durch Gasblasen u. Öltropfen bemerkbar macht. Das Öl zeigt eine klare gelbe Farbe, so daß anzunehmen ist, daß es ein Migrationsprod. ist, dessen eigentliche Lagerstätte tiefer liegt. (Petroleum 19. 1275—78. 1923. Zemun.) FRANCKENSTEIN.

D'Arsonval, F. Bordas und F. Touplain, *Das Mineralwasser von Challes-Les-Eaux (Savoien)*. Die Quelle tritt in 290 m Höhe 5 km von Chambéry entfernt zutage; sie gibt in 24 Stdn. 6500 l; die Temp. war am 14. 9. 1921 $12,5^\circ$ bei einer Lufttemp. von 24° u. einem Luftdrucke von 763 mm. Die Eigenschaften des W. u. seine chem. Zus. werden eingehend erörtert. Es ist ausgezeichnet durch seinen Gehalt an H_2S , sowie an *Monosulfiden* u. *Hyposulfiten*, an Brom u. Jod, an Bor u. an Spuren von Titan. Die Zus. vgl. Tabelle im Original. (Ann. des Falsifications 16. 402—10. 1923.) RÜHLE.

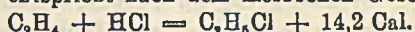
Julius Stoklasa, *Über den Ursprung des Salpeters in Chile*. (Chem.-Ztg. 48. 4. — C. 1924. I. 412.) JUNG.

Serowy, *Beiträge zur Kenntnis wichtiger Gleichgewichtslösungen ozeanischer Salzablagerungen bei 83°* . Nach den Unterss. des Vfs. entsprechen die Angaben BLUMERS (Diss. Stuttgart 1920) für die Gleichgewichtslsgg. R und Y, mit Sättigung an NaCl, Langbeinit, Kieserit, sowie mit KCl bzw. Loewit nicht den tatsächlichen Verhältnissen. Die Van't Hoffschen Punkte R und Y weichen ebenfalls von den gefundenen ab. Punkt R hat die Zus.: 2,3 Mole Na_2Cl_2 ; 11,7 K_2Cl_2 ; 86,1 MgCl_2 ; 3,0 MgSO_4 ; 1000,0 W. — Er liegt in der Nähe des Van't Hoffschen Punktes Q. Somit scheint das Nebeneinanderbestehen von KCl und Kieserit im NaCl-gesätt. System ohne B. von Langbeinit oder Carnallit bei 83° nicht in dem Umfang möglich zu sein, wie bisher angenommen. Das würde das Nebeneinanderbestehen des Carnallits und Langbeinit neben NaCl, KCl und Kieserit, wie es z. B. in Roßleben stattfindet, erklären. Punkt Q und R müssen bei einer bestimmten Temp. zusammenfallen. Höchstwahrscheinlich liegt sie bei 83° . Bei dieser Temp. wäre ein Fünf-salzpunkt erreicht, ähnlich dem Punkt N im Sättigungsdiagramm von 55° . — Der Punkt Y hat die Zus.: 18,6 Mole Na_2Cl_2 ; 8,3 K_2Cl_2 ; 47,4 MgCl_2 ; 14,3 MgSO_4 ;

1000,0 W. — Er liegt etwas nach höherem $MgCl_2$ vom Van't Hoff'schen verlagert. — Verdünnungsverss. zeigten die verschiedenartigen Löslichkeitsverhältnisse von Carnallit bzw. Kieserit und Langbeinit. Die beiden letzten spielen bei Einengungsverss. als Urheber von Verzögerungserscheinungen eine Rolle. Vf. bestimmte die Krystallisationsbahnen, die als geometr. Orte für die Gleichgewichtspunkte dienen. Aus einer Darst. im Jäneckeschen Sättigungsdiagramm lassen sich folgende Schlüsse ziehen. Die Krystallisationsbahn von P nach R verläuft etwas abseits der auf Grund Van't Hoff'scher Daten eingezeichneten. Ebenso erscheint die Krystallisationsbahn von W nach Y etwas nach höherem Sulfatgehalt verlagert. Die Gerade von Y nach R verschiebt sich nahezu parallel zu sich selbst. Ihre Verlängerung gibt die Richtung an, in der anfänglich die Zustandsbahnen in fast sämtlichen Unterss. über Punkt Y streichen. Auch die Richtung, in der der Punkt K liegt, mit Sättigung an KCl, Kieserit und Loewit, ist eindeutig festgelegt. Das Langbeinitfeld erscheint bedeutend vergrößert entgegen der Annahme BLUMERS. (Kali 16. 206—13. 225—33. 247—54. 271—78. 291—97. 313—20. 1922. Leopoldshall.) JUNG.

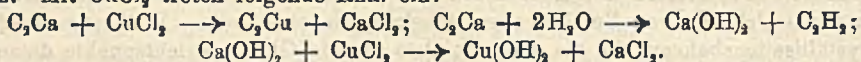
D. Organische Chemie.

E. Berl und Joh. Bitter, *Über die Bildung von Äthylchlorid aus Äthylen und Salzsäure*. Mittels der Anreicherungs-methode von Bestandteilen techn. Gasgemische (vgl. BERL u. SCHMIDT, Ztschr. f. angew. Ch. 35. 633; C. 1923. II. 489) steht Äthylen in fast reiner Form zur Verfügung, so daß seine Überführung in hochwertige Prodd. von Bedeutung ist. Vf. haben die B. des vielseitig verwendbaren Äthylchlorids untersucht. C_2H_4 u. HCl verbinden sich ohne weiteres kaum. Die Wärmetönung der Rk. entspricht nach dem Hess'schen Gesetz der Gleichung:

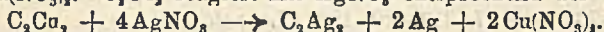


Die Ausbeute bei erhöhter Temp. würde demnach bei der geringen Wärmetönung nicht allzu stark sinken. Aus der Gleichgewichtskonstante für die drei beteiligten Stoffe, wie sie sich mit Hilfe der Näherungsgleichung des Nernst'schen Wärmetheorems errechnen läßt, ergibt sich, daß das Temp.-Intervall von 100—200° am günstigsten ist u. das C_2H_5Cl über 500° völlig zerfallen ist, worauf ein Verf. zur quantitativen Best. begründet wird. — Ein trockenes Gemisch gleicher Vol. C_2H_4 u. HCl wird durch ein im elektr. Ofen erhitztes Glasrohr (Länge 10 cm, Inhalt 50 ccm) geleitet, das mit auf Glasrohrstückchen niedergeschlagenem $AlCl_3$ als Katalysator beschickt ist, da im leeren Rk.-Raum keine Einw. stattfindet. Das austretende Gasgemisch geht durch NaOH (zur Entfernung nicht verbrauchten HCl) u. $AgNO_3$ (zur Kontrolle) in ein auf ca. 900° erhitztes Quarzrohr (20 cm lang, 1 mm weit). Aus der Best. des abgespaltenen HCl ergibt sich die Menge des gebildeten C_2H_5Cl . Die Silberlsg. blieb immer klar. Die Verss. zeigen, daß das Temp.-Intervall von 130—170° das beste ist. Ausbeute 36—37% bei einer Aufenthaltsdauer von 60 Sek. im Rk.-Raum. — Das mit H_2SO_4 getrocknete u. kondensierte C_2H_5Cl ist ca. 96% ig. Doch geht dabei wegen seines hohen Dampfdrucks $\frac{1}{4}$ verloren. Bessere Erfolge werden durch Adsorption an aktive Kohle erzielt. Entsprechend dem gegenüber C_2H_4 u. HCl hohen Kp. u. Mol.-Gew. des C_2H_5Cl wird zwar anfangs ein Gemisch der 3 Gase völlig adsorbiert, nach kurzer Zeit wird aber erst C_2H_4 u. dann auch HCl nicht mehr aufgenommen. Das aus der Kohle wie üblich abgeschiedene u. gereinigte C_2H_5Cl ist 98—99% ig. — Zur quantitativen Best. wird C_2H_5Cl in einem GREINER-FRIEDRICH'S-Waschfläschchen gewogen u. daraus im H- oder Luftstrom durch das erhitzte Quarzrohr (vgl. oben) geleitet, der HCl im Zehnkugelrohr absorbiert. Das Verf. gibt auch mit Dichloräthylen gute Werte, nicht aber mit $CHCl_3$ u. $C_2H_5CH_2Cl$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 95—99. Darmstadt, Techn. Hochsch.) LINDENBAUM.

J. F. Durand, *Doppelte Umsetzungen zwischen Acetylenmetallen und Salzen in Gegenwart von Wasser*. Vf. setzte CaC_2 mit einer Anzahl Metallsalzen in wss. Lsg. um. Mit CuCl_2 treten folgende Rkk. ein:



Aus dem aus den Hydroxyden u. C_2Cu bestehenden Nd. wird durch verd. Essigsäure *Cupriacetylen* in fast reinem Zustande gewonnen. In analoger Weise wird durch HgCl_2 *Mercuriacetylen*, C_2Hg , durch AgNO_3 ein explosiver Nd. (dessen Zus. auch C_2Ag_2 , AgNO_2 sein kann), durch FeCl_2 , NiCl_2 , CoCl_2 , MnCl_2 das entsprechende beständige Acetylenmetall C_2Fe , C_2Ni , C_2Co , C_2Mn erhalten; auch Pb-Acetat reagiert unter B. von *Acetylenblei*, C_2Pb , grauweiß, an der Luft u. im Wasser beständig, entwickelt mit HCl Acetylen. C_2Hg gibt mit AgNO_3 in wss. Lsg. *Acetylsilber*, C_2Ag_2 , mit HgNO_3 *Mercurioacetylen*, C_2Hg_2 , reagiert jedoch nicht mit CuCl_2 oder $\text{Cu(NO}_3)_2$. C_2Cu reagiert mit AgNO_3 entsprechend der Gleichung:



Analoge Rk. findet mit HgNO_3 statt. C_2Cu gibt mit AgNO_3 *Acetylsilber*, mit HgNO_3 *Mercurioacetylen*. C_2Ag_2 reagiert nicht mit $\text{Cu(NO}_3)_2$, $\text{Hg(NO}_3)_2$ u. HgNO_3 . (C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 693—95. 1923.)

Bock.

Raymond Delaby, *Katalytische Dehydratisierung des Äthylglycerins*. Vf. leitete Äthylglycerindämpfe über wasserfreies MgSO_4 bei 340—360° u. erhielt eine gelbliche Fl. von unangenehmem, zu Tränen reizendem Geruch, aus der durch fraktionierte Dest. *Acrolein*, Kp. 50—55°, u. *Vinyläthylketon*, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO-CH:CH}_2$, in der Fraktion vom Kp. 100—120° isoliert werden konnte. Die Fraktionen zwischen 75—90° enthielten ein *Furfuranderivat* (Fichtenspank!), das nicht rein erhalten wurde. Bei der Fraktionierung im Vakuum (65 mm) waren die einzelnen Fraktionen durch Acrolein verunreinigt. Durch Umsetzung mit Hydratinhydrat in großem Überschuß gelang dem Vf. die Isolierung eines *Dihydrasoketazins des Vinyläthylketons*, $\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_8$, Krystalle vom F. 80—81°, in dem an jeder doppelten Bindung ein Mol. Hydrazin gebunden ist. Die B. dieser Verb. verläuft n., da die doppelten Bindungen sich in α,β -Stellung zur elektronegativen CO-Gruppe befinden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 690—93. 1923)

Bock.

V. Grignard, J. Dœuvre und R. Escourrou, *Über die Konstitution des natürlichen Methylheptenons*. Vff. untersuchten verschiedene Arten von Methylheptenonen, die einerseits durch Hydrolyse des Citrals mit 10%ig. K_2CO_3 u. 1%ig. NaOH , andererseits durch fraktionierte Dest. von Lemongrasessenz im Vakuum u. aus Rückständen der Pseudojononfabrikation erhalten wurden. Im ersten Falle hatte das Keton den Kp. 760 173—174°, im zweiten Falle war es teilweise opt.-akt. u. wahrscheinlich durch Terpene verunreinigt. Zur Trennung von diesen wurden diese Mischungen mit organ. Mg-Verbb. umgesetzt u. die dadurch entstehenden Alkohole durch Dest. von den Terpenen getrennt. Die reinen Ketone wurden der Einw. von Ozon unterworfen, wobei die α -Form HCHO , HCO_2H u. CO_2 , die β -Form $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$ als Spaltungsprodd. liefern mußte, die in mehreren hintereinander geschalteten Flaschen mit Essigsäure, W. u. Barytlauge absorbiert wurden. Daneben wurde die Anwesenheit von *Lävulinsäure*, *Lävulinaldehyd*, *Acetonperoxyd* u. *Diacetylpropan* festgestellt. Es resultierten (umgerechnet auf % des Mol.-Gew.) aus:

Methylheptenon	CO_2	HCOH	HCO_2H	α -Form	$\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$ (β -Form)
aus Citral (K_2CO_3)	1,1	—	14,3	= 15,4	86,0
„ (NaOH)	0,4	0,4	21,5	= 22,3	76,5
+ $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$	1,1	—	9,0	= 10,1	88,6
+ $\text{C}_4\text{H}_9\text{MgBr}$	0,8	—	9,3	= 10,1	63 (?)

Diese Ergebnisse widersprechen der Annahme VERLEYS (Bull. Soc. Chim. de France [4] 25. 68; C. 1919. III. 752), daß das natürliche Methylheptenon vor-

wiegend aus der α -Form besteht; vielmehr ist es eine Gleichgewichtsmischung aus den Formen α u. β , in der die α -Form noch nicht 25% ausmacht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 669—72. 1923.)

BOCK.

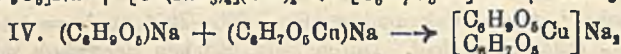
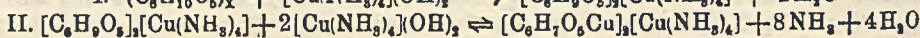
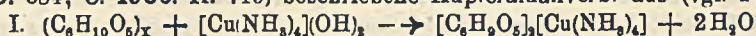
D. Holde, Jos. Ripper und F. Zadek, Über die Anhydride von Palmitinsäure und Stearinsäure. Die abweichenden Literaturangaben über die FF. des *Palmitin-* u. *Stearinsäureanhydrids* veranlaßten Vff. zur erneuten Reindarst. dieser Verb. — *Palmitinsäureanhydrid*, $C_{32}H_{62}O_2$. Aus 8 g Palmitinsäure „Kahlbaum“ u. 5 g Acetanhydrid (Rückfluß, 7 Stdn.) Reinigung in Bzl. mit Soda, 50%ig. A., W. Rhomb. Plättchen aus Bzl., F. 64° (in Übereinstimmung mit VILLIERS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 9. 1932), D_{20}^{25} 0,8383, D_{15}^{25} 0,8832, $n_D^{100} = 1,4679$. — *Stearinsäureanhydrid*, $C_{36}H_{70}O_2$. Aus 5 g Stearinsäure „Kahlbaum“ u. 4 g Acetanhydrid (8 Stdn.) Reinigung in Chf. wie oben. Rhomb. Plättchen aus A., F. 72° (in Übereinstimmung mit BECKMANN, Journ. f. prakt. Ch. [2] 55. 17), D_{20}^{25} 0,855, D_{15}^{25} 0,897, $n_D^{100} = 1,4284$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 103—4. Berlin, Techn. Hochsch.) LINDENB.

D. Holde und K. Rietz, Zur Kenntnis der Elaidinsäure und ihres Anhydrids. I. In der Literatur wird für *Elaidinsäureanhydrid* ein tieferer F. angegeben als für die Säure, was der von HOLDE u. Mitarbeitern neuerdings ermittelten Regel widerspricht, daß die höheren Fettsäureanhydride höher schm. als die zugehörigen Säuren. Da ferner auch der F. der *Elaidinsäure* verschied. angegeben wird, haben Vff. beide Verb. sowie auch Ölsäure u. ihr Anhydrid nochmals rein dargestellt u. die Leitfähigkeiten in reinstem Aceton (vgl. HOLDE u. ZADEK, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 2052; C. 1923. III. 1452) bestimmt. — *Ölsäure*. Aus der Säure „Kahlbaum“ durch Vakuumdest. Kp. 203—205°, $n_D^{20} = 1,4620$, Jodzahl 90,35; 89,42. — *Ölsäureanhydrid*. Durch 7-std. Kochen der Säure mit der halben Menge Acetanhydrid. Aus A., F. 22—22,2°, D_{15}^{20} 0,900, D_{20}^{20} 0,8932, $n_D^{20} = 1,4630$, Mol.-Refr. = 167,64 (ber. 169,98), Jodzahl 90,03; 91,16. — *Elaidinsäure*. Aus Ölsäure mit nitrosen Dämpfen. Blättchen aus A. oder Ä., F. 44,4° (korr.), $n_D^{100} = 1,4308$, Jodzahl 89,41; 88,31. — *Elaidinsäureanhydrid*. Darst. wie oben. Aus A., F. 46,4° (korr.), D_{15}^{25} 0,8476, D_{15}^{25} 0,894, D_{100}^{25} 0,8338, $n_D^{100} = 1,4339$, Mol.-Refr. = 170,72 (ber. 169,98), Jodzahl 91,7; 92,0; 93,1. — Die Leitfähigkeitsmessungen sind in Original tabellar. zusammengestellt. Werte für K: Ölsäure $2,2 \times 10^{-7}$, Ölsäureanhydrid $2,1 \times 10^{-7}$, Elaidinsäure $3,2 \times 10^{-7}$, Elaidinsäureanhydrid $3,3 \times 10^{-7}$. Damit sind die von HOLDE u. TACKE (Chem.-Ztg. 45. 955; C. 1921. III. 1406) für Ölsäure u. ihr Anhydrid gefundenen Werte berichtigt. Die Zahlen schließen sich den für Eruca- u. Brassidinsäure gefundenen an (HOLDE u. ZADEK). Die Unterschiede in der Leitfähigkeit der isomeren Säuren u. ihrer Anhydride hängen zweifellos mit der verschiedenen Konfiguration zusammen, doch bleibt die Frage, welcher Säure die cis- oder trans-Form zukommt, noch offen (vgl. HOLDE, S. 416). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 99—102. Berlin, Techn. Hochsch.) LINDENBAUM.

P. Karrer, Über die Konfiguration von Aminosäuren. II. (I. vgl. KARRER u. SCHLOSSER, Helv. chim. Acta 6. 411; C. 1923. III. 228.) Aus d-Serin konnte über d-Aminochlorpropionsäure l-Diaminopropionsäure erhalten werden, wodurch bewiesen ist, daß diese Verb. gleiche Konfiguration besitzen. Analog der l-Verb. (vgl. FISCHER u. RASKE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3717; C. 1907. II. 1689) wurde d-2-Amino-3-chlorpropionsäure hergestellt, die mit fl. NH_3 3 Tage bei gewöhnlicher Temp. im Rohr aufbewahrt wurde. Nach Ansäuern mit HCl u. Zufügen von A. hieraus: l-Diaminopropionsäurechlorhydrat, $C_3H_9O_2N_2Cl$, F. 243—245° (Zers.), $[\alpha]_D^{18} = -18,1^\circ$ (in W.), woraus zu sehen, daß unter NH_3 -Einfluß geringe Racemisierung eingetreten ist. (Helv. chim. Acta 6. 957—59. 1923. Zürich, Univ.) HA.

Kurt Hess, Wilhelm Weltzien und Ernst Messmer, Über Cellulose. (VIII. Mitteilung). (VII. vgl. HESS u. MESSMER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2432; C. 1922. III. 1253.) A) **E. Messmer, Über Cellulosekupferamminlösungen.** Die

durch Auflösung von *Cellulose* in SCHWEIZERSchem Reagens erhaltenen Kupfer-cellulosekomplexe gestatten einen tieferen Einblick in die Reaktionsverhältnisse zwischen Cu u. Cellulose, denn die im experimentellen Teil der Arbeit angeführten Messungsergebnisse zeigen, daß die Cellulose in der Schweizerlsg. keine hydrolyt. Spaltung erleidet, daß die Drehwerte im wesentlichen einem einzigen hochdrehenden Cellulose-Cu-Komplex entsprechen, der im Gleichgewicht steht mit opt. sehr schwach aktiver, lediglich durch Basenwrkg. gel. Cellulose. Es wurde ferner festgestellt, daß das reagierende Cu ausschließlich für die hochdrehende Komplexverb. verbraucht wird u. in den untersuchten Lsgg. molekular gel. ist. Die Drehwertskurven der Cu-Celluloselsgg. zeigen einen stetigen Verlauf bei verschiedenen Konz. Es zeigt sich ein scharf ausgebildetes Maximum der Drehwertbeeinflussung für das Verhältnis 1 Mol. Cu: 1 C₆H₁₀O₅ bei fortschreitender Variation von Cu u. Cellulose im entgegengesetzten Sinne. Die Steigerung des Drehwerts mit zunehmendem Cu-Gehalt entspricht mit großer Wahrscheinlichkeit der Konz.-Erhöhung einer einzigen hochdrehenden Cellulose Cu-Verb. Bei Abwesenheit von Alkali gelten folgende Gleichungen: für die Auflösung: Gleichung I., für die B. des hochdrehenden Komplexes: Gleichung II., bei Ggw. von Alkali: Gleichung III. Bei Ggw. von überschüssigem Alkali fällt die von LINKMEYER u. NOEMANN (Chem.-Ztg. 30. 584; C. 1906. II. 719) beschriebene Kupferalkaliverb. aus (vgl. IV.) Die



Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf Gleichung II., in der das gesamte Cu eine für den Drehwert verantwortliche Funktion ausübt, zeigt durch Ermittlung der Reaktionskonstante, daß in den Cu-Celluloselsgg. in einem Lösungsbereich von etwa 5–28 Mol. Cu bei beliebiger Konz. der Cellulose bis zu 15 Mol. in Ggw. von 25 Mol. NaOH die Cellulose so reagiert, als ob sie zu C₆H₁₀O₅ aufgelöst ist. Die beste Übereinstimmung von Messung u. Rechnung wurde für 1 Cu: 1 C₆H₁₀O₅ gefunden. Die Beziehung 1 C₁₁H₂₂O₁₀: 2Cu muß ausgeschlossen werden. — Besondere Verss. zeigten, daß auch bei *Cellobiose*, *β-Methylglucosid* u. *Monoacetonglucose* die Drehwertbeeinflussung nicht auf reine Alkaliwrkg., sondern auf eine spezif. Cu-Wrkg. zurückgeführt werden muß (vgl. Tabelle im Original). Die Äquivalenz für Monoacetonglucose wurde auch hier zu 1 Cu: 1 C₆H₁₀O₅ bestimmt; dasselbe Verhältnis trat bei *α-Methylglucosid*, C₇H₁₄O₆ hervor. Bei Cellobiose zeigte sich, daß die Beeinflussung des Drehwerts durch Cu mit 1 Cu: 1 C₁₁H₂₂O₁₁ noch nicht aufhört, sie läßt erst nach bei etwa 2 Cu: 1 C₁₁H₂₂O₁₁ falls Cu in wechselnden Konz. zugefügt wird. Einw. von Kupferaminhydroxyd auf *Lävoglucosan* war ohne Einfluß auf die Drehung. — Für Monoacetonglucose wurde das Mol.-Gew. gefunden zu 220,4 (ber. 220,13), $[\alpha]^{15}_D = -12,12^\circ$, F. 160,5° (3mal umkrystallisiert).

B.) Wilhelm Weltzien, *Über die Acetylierung der Cellulose*. Durch Einw. von CH₃COCl auf lufttrockne Baumwolle bei Zimmertemp. resultiert schließlich eine Lsg., aus der isoliert werden konnten: *Celluloseacetat A* u. als Prodd. eines acetylyt. Abbaus „*Cellodextrinacetat*“ sowie halogenhaltige zuckerartige Prodd., aus denen *Acetochlorcellobiose* abgetrennt werden konnte. Die bei der Rk. entstehende HCl sowie die Temp. beeinflussen entscheidend die Ausbeuten der einzelnen Prodd. HCl-haltiges CH₃COCl reagiert schnell, reines CH₃COCl bleibt wochenlang ohne Wrkg., feuchte Baumwolle, die aus CH₃COCl HCl freimacht, wird schnell angegriffen. Unterhalb 13° findet, auch bei hoher HCl-Konz. fast keine Rk. statt, über 25° werden reichlich die halogenhaltigen Verb. gebildet. Durch Verseifung des Acetats A entsteht *Cellulose A*, die sich durch ein ausgeprägtes Röntgenogramm

(Tafel im Original) als kristallisiert erweist. Drehwertsbest. in Kupferoxydammoniak beweisen ihre strukturehem. Identität mit Baumwollcellulose, woraus sich ergibt, daß auch das Acetat A ein echtes Celluloseacetat ist. Die von OST dargestellte Acetylcellulose unterscheidet sich vom Acetat A durch die verschiedene Löslichkeit. Wird die Ostsche Verb. jedoch in Eg. zur Quellung gebracht u. mit wechselnden Mengen konz. H_2SO_4 bei 20–25° behandelt, so werden die erhaltenen Verbb. dem Acetat A ähnlicher. dasselbe gilt von den Verseifungsprodd., die mit stärkerer Säureeinw. immer alkalilöslicher werden. Aus dem Red.-Vermögen des Verseifungsprod. sowie der Drehung in Kupferoxydammoniak ist zu schließen, daß eine Hydrolyse nicht stattgefunden hat, die Zunahme der Löslichkeit daher nicht auf strukturehem. Veränderungen beruht.

Versuche (mitbearbeitet von R. Singer, H. Jensen und A. Reh). *Cellobextrinacetat*. Darst. aus Baumwolle + CH_3COCl + HCl (vgl. HESS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2881; C. 1922. I. 322), der Ansatz muß nach völliger Lsg. noch 2 Tage bei 20° stehen. Nach Ausfällen von Acetat A mittels Eg. Ä. wird der Rückstand der Mutterlauge in Chlf. gel. u. mit Ä. (3fache Menge) gefällt. Ausfallendes Dextrinacetat in Eg. gel. mit Ä. gefällt, wodurch Acetat A, das beigemischt ist, ausgefällt wird. Lsg. nach Verdunsten in w. Eg. gel. u. mit k. W. bis zur beginnenden Trübung versetzt; nach öfterem Wiederholen erhält man das Dextrinacetat als weißes nicht deutlich kristallin. Prod., das zur Entfernung von Eg. zweimal in k. Essigester gel., schwach erwärmt u. mit A. bis zur Trübung versetzt wird; bei 250° Erweichen, bei 260° dünnfl., $[\alpha]_D^{18} = -11,0^\circ (\pm 2^\circ)$ u. $[\alpha]_D^{17,5} = -12,0^\circ (\pm 1,5)$ in Chlf., ll. in Chlf., Pyridin, Eg., Aceton u. Essigester, l. in w. A., wl. in k. A., unl. in W.; Mol.-Gew.-Best. in Phenol, Urethan oder Naphthalin stimmen etwa auf 4–5 dreifach acetylierte $C_6H_{10}O_5$ -Reste; Lsgg. in Eg. zeigten abweichendes Verh. (siehe unten). Verseifung mittels methylalkoh. NaOH gab ein weißes Pulver, beim Erhitzen Zers. ohne F. unter Dunkelfärbung, unl. in W. u. organ. Lösungsm., ll. in n. NaOH, hieraus durch Säuren wieder fällbar, reduziert Fehling'sche Lsg. (Methode vgl. unten); alkal. Lsg. mit KJ versetzt u. angesäuert zeigt keine Färbung des ausfallenden Dextrins. Durch Einw. von CH_3COBr + HBr auf das Dextrin (5 Tage bei 3–6°) entsteht *Acetobromcellobiose*, F. 182–183°, mittels Essigsäureanhydrid + konz. H_2SO_4 entsteht *Cellobioseoctacetat*, F. 228°. — *Acetochlorcellobiose* aus den Chlf.-Ä. Mutterlauge des Dextrinacetats bei nicht erschöpfendem Fällen mit Ä., Nadeln, F. 192°. — *Celluloseacetat A*, $(C_6H_7O_2)(OCOCH_3)_3$, Darst.: 54 g lufttrockne Baumwolle (entfettet, Kahlbaum) + 600 g CH_3COCl (Kahlbaum) bei 17–20° geschüttelt; nachdem (nach ca. 8 Tagen) eine viscose Fl. entstanden ist (graubraun) wird in Chlf. aufgenommen u. wiederholt im Vakuum verdunstet. Harter Rückstand in w. Eg. gel., durch mit Kieselgur bedecktes Hartfilter filtriert; gelbes Filtrat zeigt in dickerer Schicht kolloide Trübung u. Tyndallphänomen. W. Lsg. mit doppelter Menge des angewandten Eg. mit Ä. versetzt. Nd. verrieben mit 3 Vol. Ä. + 1 Vol. Eg. bis Filtrat farblos, dann mit Ä. allein verrieben u. im Soxhlet mit Ä. erschöpfend extrahiert. Sehr schwach gelbliches Pulver (Ausbeute 60%), F. 270–275° (Zers., Braunfärbung u. Aufschäumen), ll. in Chlf. u. Eg., teilweise l. in Aceton u. Essigester, unl. in k. u. h. A. u. Ä., Lsg. in Chlf. erfolgt unter deutlicher Quellung. Best. der CH_3CO -Gruppen nach WENZEL (Monatshefte f. Chemie 18. 659 [1897]) unter Dest. im Wasserdampf auch im Vakuum (App. vgl. Original). Der spezif. Drehwert des Acetats A in Eg. bei verschiedenen Konz. zeigte ein starkes Fallen beim Übergang von sehr geringen Konz. (0,2 bis 0,3%) zu stärkeren Konz. (0,6–6%), in Chlf. war diese Abhängigkeit nicht bemerkbar; es wurden gefunden: in 0,2%ig. Lsg. (4 dm) $[\alpha]_D^{18} = -15,0^\circ$, in 0,3%ig. Lsg. $[\alpha]_D^{18} = -14,2^\circ$, in 0,5%ig. Lsg. $[\alpha]_D^{18} = -14,5^\circ$; in 5%ig. Lsg. (2 dm) $[\alpha]_D^{18} = -15,0^\circ$. — *Cellulose A*, $C_6H_{10}O_5$, aus dem Acetat A + methylalkoh. NaOH

(48 Stdn. bei gewöhnlicher Temp.), Lauge abgießen, Nd. mit W. + verd. HCl auf Wasserbad zers., zur Entfernung von Verunreinigungen in 2-n. NaOH gel., bei 0° mit NH₃ gesätt. Die hierbei ausfallende wahrscheinliche Na-Verb. wird mit verd. NH₄OH + W. gewaschen, aus den Waschwässern setzt sich Cellulose A als Gel ab, nach Zusatz von einigen Tropfen CH₃COOH zentrifugierbar. Getrocknet weißes Pulver, unl. in organ. Lösungsm., ll. in 2-n. NaOH u. konz. Säuren, über 120° Braunfärbung, Verkohlung.

Die kryoskop. Mol.-Gew.-Bestst. des Acetats A in Eg. zeigten in Konz. von 0,03—0,3% abnorm große Depressionen (niedrige Mol.-Geww.), eine Erscheinung, wie sie ähnlich auch PATERNO u. SALIMEI (Kolloid-Ztschr. 13. 81; C. 1913. II. 1746) bei Tannin + CH₃COOH gefunden haben. Wie in diesem letzteren Falle muß man annehmen, daß das Acetat A trotz der Trocknung noch W. enthielt, das sich zwischen dem Acetat u. Eg. verteilte u. infolgedessen die Depression bewirkte. Bei geringen Konz. würde dieser W.-Anteil der Eg. bezogen auf die gel. Acetatenmenge größer sein als in höheren Konz.; dementsprechend wurde auch gefunden, daß oberhalb 0,3% der Verlauf der Depressionen annähernd den osmot. Gesetzen folgt. Lsgg. des Acetats in C₂H₅OH zeigten keine Anomalie. Abweichungen, die zu weit vom Mittelwert entfernt waren, sind auf verschiedene Löslichkeit der verschiedenen Präparate zurückzuführen. Die gefundenen Werte zeigen jedoch, daß sie von der unteren Grenze nicht weit entfernt sein können, da bei längerer Einw. von CH₃COCl-HCl auf Baumwolle bis zur dünnfl. Lsg. schon erhebliche Mengen reduzierender Substanzen erscheinen. — Best. des Reduktionsvermögens von alkalilöslicher Cellulose: Das Prod. wird mit 30%ig. NaOH übergossen, worauf nach anfänglicher Lsg. bald Gelatinierung eintritt (B. in Alkali unl. Alkalicellulose), durch Zugabe überschüssiger Fehlingscher Lsg. erfolgt klare Lsg., aus der beim Erwärmen die unl. Normannsche Kupferalkaliverb. (l. c.) ausfällt, die auch bei längerem Kochen beständig ist. Vf. beabsichtigen diese Methode zur quantitativen Best. der Reduktionszahl auszuarbeiten, um die nicht immer zuverlässige Best. dieses Wertes nach der Methode von SCHWALBE sicherer zu gestalten.

C.) Wilhelm Weltzien, *Die Methylierung der Cellulose A*. Sie gelingt durch Dimethylsulfat + Ba(OH)₂ u. durch weitere Methylierung der erhaltenen Methylate mittels (CH₃)₂SO₄ + NaOH. In diesem Arbeitsgange erhält man durch 2-malige Methylierung ein Prod., an dessen für 3OCH₃-Gruppen berechneten OCH₃-Gehalt nur 3—4% fehlen. Eine weitere Aufnahme von CH₃ unter verschiedensten Bedd. konnte nicht bewirkt werden. Zwischen dieser *Trimethylcellulose A* u. der von IRVINE u. HIRST (Journ. Chem. Soc. London 123. 518; C. 1923. III. 1603) beschrieben besteht wahrscheinlich derselbe Zusammenhang wie zwischen Acetat A u. der Ostschens Acetylcellulose (vgl. oben), u. letztere wäre ihren Löslichkeits-eigenschaften nach der Irvineschen Trimethylcellulose zuzuordnen. Mol.-Gew.-Best. des Trimethylats A. in W. zeigten, daß die Depression beim Stehen der Lsg. abnimmt u. oft eine Gefrierpunktserhöhung bemerkbar war; während des Alterns der Lsgg. trat also Aggregation ein. Wie bei diesen Acetaten in Phenol wurden bei den Methylaten in W. bei der Mol.-Gew.-Best. ähnliche Schwankungen festgestellt; das Methylat muß daher ebenfalls als ein Deriv. echter Cellulose angesehen werden.

Versuche. *Methylate von Cellulose A*. 20 g rohe Cellulose A. + 100 g Ba(OH)₂, 8H₂O werden fein gemahlen u. zugegeben zu 200 g Ba(OH)₂, die bei 90° geschmolzen werden (kräftiges Rühren), im Laufe von 3/4 Stde. läßt man bei 90 bis 95° 90 g frisch dest. (CH₃)₂SO₄ zutropfen (Rückflußkühler), nach weiterem halbstd. Rühren werden 300 g Baryt u. im Laufe von 3/4 Stde. 90 g (CH₃)₂SO₄ zugegeben, worauf 1 Stde. bei der Reaktionstemp. gelassen wird. Die M. muß dauernd alkal. reagieren. Nach Erkalten auf 5 Liter verd. (Eiskühlung), Baryt mit H₂SO₄ gefällt; aus alkal. Fl. durch Eindampfen erhaltener Sirup wird in Chlf. gel., woraus hell-

gelbe glasige M., Zus. verschieden: Verb. $(C_6H_7O_5)(CH_2O)_3$, u. $(C_6H_7O_5)_2(CH_2O)_{7,5}$, da nebenbei noch saure, in W. l., in Chlf. unl. Verbb. (Schwefelsäureester) entstehen. Das Methylierungsprod. ist ll. in Chlf., Eg. u. k. W., wl. in Aceton u. Essigester. Aus der h. wss. Lsg. fallen die Methylate schleimig aus. — *Trimethylcellulose A*, $(C_6H_7O_5)(OCH_3)_3$, Darst.: 8 g des vorigen in 100 ccm W. + 54 g NaOH bei 80–90° im Laufe von $\frac{3}{4}$ Stde. mit 94 g $(CH_3)_2SO_4$, $\frac{1}{2}$ Stde. rühren, dann nach Zugabe von 54 g NaOH + 100 ccm W. wieder wie vorher 94 g $(CH_3)_2SO_4$ zufügen, 1 Stde. bei der Reaktionstemp. lassen. Nd. in k. W. gel., mit h. W. öfters umgefällt: hartes Pulver, schwach gelb gefärbt. Entfernung färbender Beimengungen durch Lösen in W. u. Versetzen mit einigen Tropfen $\frac{1}{10}$ -n. $KMnO_4$ (Lsg. neutral); nach Filtrieren durch eine Filterkerze wird aus dem h. Filtrat das Methylat gefällt: weißes Pulver, ll. in Chlf. u. Eg., F. 217°, $[\alpha]_D^{14}$ in Chlf. 0,0°, in W. $[\alpha]_D^{13} = -18,07^\circ$. Filtrerrückstand besteht aus Schwefelsäureestern.

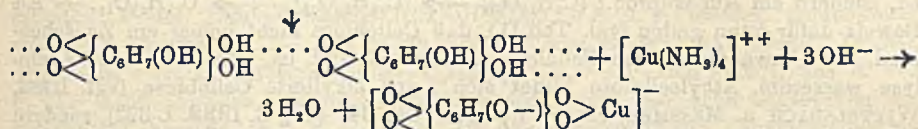
D.) K. Hess, W. Weltzien und F. Kunau, *Die Einwirkung von Bromwasserstoff auf Acetat A*. Sie erfolgt sowohl bei Ggw. von Eg. als auch von CH_3COBr unter B. von *Acetobromcellobiose*. Die wirksame Komponente ist der HBr, denn Acetat wird selbst durch stundenlang sd. CH_3COBr nicht angegriffen. Bei Anwesenheit von CH_3COBr + HBr entsteht außerdem eine Verb. von der Zus. einer *Tetraacetylbromglucose*, die von der bekannten Acetobromglucose völlig verschieden ist; sie wird unter anderem durch Ag-Acetat-Eg. nicht in Glucosepentaacetat verwandelt. Bei fortgesetzter Behandlung mit HBr- CH_3COBr wird sie in *Acetobromcellobiose* übergeführt. Außer den beiden Br-Verbb. entstehen gleichzeitig aus Acetat A. bromarme, bzw. Br-freie Verbb. unbekannter Konst., deren Zusammenhang mit der Tetraacetyl-Br-Verb. noch nicht klar ist; sie gehen ebenfalls mit HBr + CH_3COBr in Acetobromcellobiose über. Aus der Tetraacetylbromglucose in A. + C_2H_5ONa entsteht die Br-haltige, acetylfreie Verb., bei saurer Verseifung wird auch Br abgespalten, es entsteht unter noch nicht genau feststehenden Bedingungen ein als *Celloglucosan* bezeichnetes Prod., das anscheinend als α -Anhydroglucose anzusehen ist, da es in w. CH_3OH + wenig HCl in α -Methylglucosid übergeht. Mit dem von PICTET u. CASTAN (Helv. chim. Acta 3. 645; C. 1920. III. 879) beschriebenen α -Glucosan hat es große Ähnlichkeit, ist jedoch damit nicht ident. Die neue Tetraacetylbromglucose bildet sich nicht aus Cellobiose. Demnach ist bewiesen, daß bei der Acetolyse Cellulose in Glucosederivv. überführbar ist, ohne den Weg über Cellobiose nehmen zu müssen.

Versuche. Aus Acetylcellulose A in Eg. + HBr entstehen neben Acetobromcellobiose auch Br-ärmere Prodd. Br-reichere Prodd. werden erhalten mittels HBr + CH_3COBr . — *Isomere Tetraacetylbromglucose (Acetobromglucose)*, $C_{14}H_{19}O_5Br$, 13 g Acetat A in 130 g CH_3COBr bei -15° mit 8 g HBr (durch Einw. von trockenem Br auf kurz vor Kp. erhitztes Tetralin dargestellt) versetzt, u. im Rohr 6 Tage bei 2–4° aufbewahrt, danach im Vakuum bei 0° eingedunstet, desgl. öfter aus Chlf.; Rückstand aus Chlf. mit 10-facher Menge Ä. versetzt (Kühlen), wobei nach 2 Tagen bei -15° *Acetobromcellobiose* auskristallisiert ist. Filtrat danach mit PAe. versetzt: weißer, amorpher Nd., der in Ä. gel. wird; die Lsg. wird fraktioniert (Kühlung) mit PAe. gefällt: körniger, bisweilen schwach gelblicher Nd., ll. in Ä., bei 60° erweichend ohne scharfen F. $[\alpha]_D^{24} = +76,31^\circ$. — *Brom-(?) glucose*, $C_6H_{11}O_5Br$, aus voriger (1 g) in 15 ccm absol. A. + 6 ccm $\frac{1}{4}$ -n. C_2H_5ONa (48 Stdn. bei 15°), aus A. + Ä. nach Verreiben mit Ä. bröckelige M., hyroskop. — *Celloglucosan*, $C_6H_{10}O_5 + H_2O$, 4,84 g Acetat A. + 50 g CH_3COBr + 2,2 g HBr wie vorher. Aus Chlf. bei -10° mit Ä. gefällt wurde Acetobromcellobiose neben amorphen, Br-haltigen unbekanntem Verbb. erhalten, die Chlf.-Ä. Lsg. bleibt offen 4–5 Tage bei 2–3° stehen u. wird dann bei gewöhnlicher Temp. verdunstet; aus A. + wenig Ä. umkristallisiert quadrat. Tafeln, F. 107–109°, unl. in organ. Mitteln außer w. A.,

ll. in W., Fehlingsche Lsg. wird erst nach kurzem Aufkochen mit konz. Säuren reduziert; $[\alpha]_D$ in W. $+89,31^\circ$, auf Zusatz einer Spur konz. HCl zur Lsg. nach 5 Min. $[\alpha]_D = +68,38^\circ$, nach 24 Std. $+69,18^\circ$. Durch sd. CH_3OH -Lsg. + wenig HCl entsteht α -Methylglucosid. — Tribenzoylcelloglucosan, $\text{C}_{37}\text{H}_{12}\text{O}_6$, aus absol. A. Nadeln, F. $126-128^\circ$, $[\alpha]_D^{18} = +59,70^\circ (\pm 2,5)$ u. $+61,92^\circ (\pm 2,5)$. — Acetobromcellobiose aus der isomeren Acetobromglucose (2 g) + 20 g CH_3COBr + 1 g HBr bei $2-4^\circ$ (3 Tage), aus Chlf. + Ä. F. 185° (Zers.), Ausbeute: 0,3 g.

Bevor die Vff. die theoret. Folgerungen aus den eben dargelegten experimentellen Ergebnissen ziehen, werden verschiedene Begriffe genauer präzisiert, die oft nicht genügend scharf auseinandergehalten werden. Man spricht von Polymerie, wenn Stoffe gleicher Zus. verschiedenes Mol.-Gew. haben. Die chem. u. physikal. Eigenschaften polymerer Körper sind verschieden (z. B. Äthylenoxyd u. Diäthylenoxyd). Bezieht sich die Verschiedenheit nicht auf die chem., sondern nur auf die physikal. Eigenschaften, so spricht man von Assoziation oder Aggregation, solche Verbb. sind im Gegensatz zu den vorigen strukturchem. nicht verändert. Die polymeren Verbb. würden Verbb. erster Ordnung entsprechen, die assoziierten denen höherer Ordnung. Die Cellulose könnte entstanden sein durch: Polymerisation, Assoziation oder Kondensation oder durch Kombination von zweien dieser Möglichkeiten. Das Kondensationsprinzip würde für den Aufbau ausscheiden, wenn Cellulose quantitativ depolymerisierbar wäre. Eine Entscheidung zwischen Polymerisation u. Assoziation ist durch Mol.-Gew.-Bestat. möglich, denn Polymerisation würde außer Betracht bleiben müssen, wenn das Mol.-Gew. der Cellulose von der Größe eines Glucoseanhydrids, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$, gefunden würde in Lsgg., aus denen Cellulose sich chem. unverändert wieder abscheiden läßt. Im Teil A wurde gezeigt, daß in Cellulose-Cu-Lsgg. Cellulose in dem Äquivalenzverhältnis 1 Cu : 1 $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ reagiert u. sich so verhält, als ob sie bis zu $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ gel. wäre. Die nach dem Massenwirkungsgesetz deutlich erkennbare Größe $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ muß daher als größte durch Hauptvalenzen umschriebene Einheit (Strukturmolekel) der Cellulose angesehen werden. Aus Röntgenogrammen, sowie nach Messungsergebnissen bei Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf Cu-Cellulose lsgg. muß in Berücksichtigung der reversibel verlaufenden Auflösbarkeit der Cellulose in Kupferlsg. angenommen werden, daß auch die natürliche Cellulosefaser aus den strukturchem. Einheiten $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ besteht u. Cellulose strukturchem. als Glucoseanhydrid aufzufassen ist. Als Aufbauprinzip für die Cellulose kommt nur Assoziation in Frage. Als Beweise für die Identität von Cellulose u. Cellulose A lassen sich außer der Röntgenunters. u. der Kupferaminmethode noch anführen die Drehwerte in Alkali: Cellulose $[\alpha]_D = 415,5$ ca. -20° u. Cellulose A $[\alpha]_D = 415,5$ ca. -24° ; Alkaliverbb.: aus Cellulose $(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_5)_2\text{Na} + x\text{H}_2\text{O}$ u. $[(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_5)_2\text{Cu}]\text{Na}_2 + x\text{H}_2\text{O}$, ebenso aus Cellulose A, die auch von spezif. auf Cellulose eingestellten Bakterien vergoren wird. Beide geben beim Betupfen mit Chlorzinkjod blauviolette Färbung u. Dunkelblaufärbung der aus Alkalilsg. mit Säure frisch gefällten Prodd. mit J-KJ. Beide geben Cellobiose. Auch das aus dem Ostschens Acetat zu erhaltende Kohlenhydrat hat sich als ident. mit Cellulose erwiesen. Die Acetylierung dieser Verbb. ist eine typ. Veresterung, bei der sekundäre Einflüsse (Acetylyse, Depolymerisation) nicht in Frage kommen. Die meßbaren Mol.-Geww. der Ester u. Äther können als Kriterium für die strukturchem. Diskontinuität der unl. Cellulose herangezogen werden. Da, wie gezeigt, Cellulose je nach Umständen verschiedene Mol.-Geww. hat, müssen diese durch verschiedene Assoziation der $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ -Molekeln bedingt sein. Die strukturchem. Diskontinuität unl. Cellulose läßt darauf schließen, daß die Unlöslichkeit in neutralen Medien ebenfalls durch die Assoziationsfähigkeit des Mol. $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ veranlaßt wird. Unlöslichkeit u. Assoziationsfähigkeit müssen auf typ. Atomgruppierungen zurückgeführt werden, vielleicht auf 1 oder 2 O-Brücken

mit spezif. Lagerung, wofür einstweilen jedoch eine sichere Begründung noch nicht möglich ist. Man könnte sich Assoziation auch unter Beteiligung bas. wirkender O-Atome (Ätherbrücken) u. sauer wirkender OH-Gruppen nach folgendem Schema $[R = C_6H_7(>O)(OH_2)]$ vorstellen: . . . $HO - R > O \dots HO - R > O$. Die B. der Cellulose-Cu-Verbb. fände dann statt nach:



usw. Das amphotere Verh. der Cellulose sowie das gegenüber Neutralsalzen würde durch diese Formulierung verständlich werden. — Zur Erklärung der verschiedenen Löslichkeit von Verbb., denen chem. ident. Cellulose zugrunde liegt (z. B. Baumwollcellulose u. Cellulose A, Ostsee Acetylcellulose u. Acetat A, Trimethylcellulose aus Baumwolle u. Trimethylcellulose A) spielen die die Faser umhüllende Cutin-substanz oder verkittende Eiweißverbb. nur eine untergeordnete Rolle; für die Celluloseacetate käme sie überhaupt nicht in Frage. Wie die Assoziation auf den amphoteren Charakter des Cellulosemol. zurückgeführt wurde, kann man auch annehmen, daß Assoziation zu Molekülen wieder zu amphoteren Einheiten führt. Der kleinste Molekülverband ist zunächst auch die kleinste kristallograph. Einheit (Elementarwürfel), durch deren mehrere ein größerer Verband (Krystallit) entsteht. Auf die Anordnung von Krystallitaggregaten muß die verschiedene Löslichkeit der Präparate zurückgeführt werden. Der amphotere Charakter der Krystallite macht verständlich, daß in einem geordnet gelagerten Krystallithaufen NaOH schwerer angreifen kann, als in einem ungeordneten; durch langsames Wachsen ist eine regelmäßigere u. dichtere Anordnung der Krystallite besser möglich, als beim schnellen Ausfällen von Lagg. Entsprechend erfolgt die Acetylierung nach OST in den dichten Fasern der natürlichen Cellulose; bei Einw. von $CH_3COCl + HCl$ dissoziieren dagegen durch Einw. der HCl die dichten Aggregationen, woraus sich dann auch die verschiedene Löslichkeit der Verseifungsprodd. erklärt. Die Rk. mit Kupferamminlg. verläuft unabhängig von der Aggregation: Messungen zeigen, daß in beiden Fällen Einheiten $C_6H_{10}O_5$ mit Cu reagieren, aber beim Ansäuern fallen die verschiedenen l. Cellulosen wieder aus. Die Schwankungen im Mol.-Gew. bei den Celluloseacetaten in C_6H_5OH hängen ab von der Aggregation der Präparate. Je löslicher ein Präparat, um so kleiner der Aggregationsgrad, um so schärfer wird die Mol.-Assoziation durch Gefrierpunktsdepressionen wiedergegeben. Unter Aggregation verstehen Vf. Anhäufung assoziierter Struktur-molekeln; sie ist nicht ohne weiteres reversibel, ihr entsprechen verschied. l. Präparate; Assoziation dagegen ist in Lagg. streng reversibel.

Bei der Unters. der Knoevenagelschen *Hydrocellulose* mittels der Kupferamminmethode hat sich ergeben (Tabelle siehe Original), daß die unter gleichen Verhältnissen gewonnenen Drehwerte schwanken, je nach der Dauer der HCl-Einw. bei der Darst. der Präparate. Die Hydrocellulose ist demnach keine einheitliche Substanz. Prüfung der Verbb. auf ihr Red.-Vermögen ergab, daß dieses auf reduzierenden Beimengungen beruht, die durch Umfällen aus 2-n. NaOH mittels NH_3 zerstört werden konnten. Die B. einer freien Aldehydgruppe kommt bei Entstehung von Hydrocellulose demnach nicht in Betracht. Nach den experimentellen Ergebnissen ist die Vermutung angebracht, daß ein dem vorher beschriebenen Cello-dextrin ähnliches Prod. als Verunreinigung von im wesentlichen unveränderter Cellulose in der Knoevenagelschen Hydrocellulose vorliegt. — Bei der techn. wichtigen B. von α -Cellulose durch Ca-Bisulfit aus Holz wird unter dem Einfluß sauer wirkender Lauge eine teilweise B. von alkalil. Cellulose A stattfinden, die sich in

dem für die Best. der α -Cellulose abgetrennten alkalil. Anteil vorfinden wird. — Durch die Unterss. der Vf. wird auch das Verhältnis der *Cellulose* zur *Cellulose* in ein anderes Licht gerückt. Der Nachweis von Struktureinheiten $C_6H_{10}O_6$ in den Lsgg. deutet darauf hin, daß *Cellulose* nicht ein Abbauprod. der *Cellulose* ist, sondern ein Aufbauprod.: $(C_6H_{10}O_6)_2 \rightarrow [C_{12}H_{20}O_{10}] \xrightarrow{H_2O} C_{12}H_{20}O_{11}$. — Als Beweis dafür kann gelten (vgl. Teil D.), daß *Cellulose* nicht immer ein Zwischenprod. der Umwandlung von *Cellulose* in *Zuckerderiv.* ist. Auch bei der *Acetolyse* wasserunl. Äthylcellulose bildet sich keine alkylierte *Cellulose* (vgl. HESS, WITTELSBACH u. MESSMER, Ztschr. f. angew. Ch. 34. 449; C. 1922. I. 322), sondern vorzugsweise alkylierte *Glucosen*. Der jetzt geführte Nachweis der B. von *Glucosederiv.* aus *Acetat A*, die aus *Cellulose* nicht entstehen, ist der beste Beweis für die Ansicht der Vf. Diese *Glucoseverb.* müssen, da sie in *Cellulose* überführbar sind, als *Zwischenprodd.* bei der *Acetolyse* von *Cellulose* zu *Cellulose* angesehen werden. Bzgl. der analyt. Daten muß auf die ausführlichen Tabellen des Originals verwiesen werden. (LIEBIGS Ann. 435. 1—144. 1923. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. Ch.) HABERLAND.

Erik Hägglund, *Untersuchungen über das Salzsäurelignin*. (Vorläufige Mitteilung.) Vf. hatte schon früher gefunden, daß Holz von ca. 45%ig. HCl leicht aufgeschlossen wird. Das zurückbleibende „*Salzsäurelignin*“ gab bei der Dest. mit HCl noch etwas *Furfur* ab u. bei der *Hydrolyse* mit verd. Säure eine *Zuckerlsg.*, in der ausschließlich *Arabinose* vermutet wurde. Die Rk. wurde näher studiert. Bei kurzem Schütteln von *Fichtenholzmehl* mit 45%ig. HCl wurde ein *Ligninrückstand* von 26,1% des ursprünglichen Gewichtes erhalten. Derselbe verlor, so oft mit sd. 3%ig. HCl behandelt, als in der Lsg. noch *Zucker* nachweisbar war, 33,7% an Gewicht. Die *neutralisierte Lsg.* enthielt 15,76% des angewandten *Lignins* an *Zucker*, zeigte $[\alpha]_D^{17} = 103,3^\circ$, war nicht vergärb., gab bei der Dest. mit HCl *Furfur* u. ein *p-Bromphenylhydrazon* von F. 155°. Demnach liegt wahrscheinlich nur *Arabinose* vor. — Das wie oben *hydrolysierte Lignin* verlor, 1 Stde. mit 44%ig. HCl bei 0° behandelt, weitere 8,9% u. gab an sd. verd. Säure wieder *Zucker* ab. Es erscheint jedoch zweifelhaft, ob bei *Fortsetzung* des Verf. das gesamte *Lignin* gel. werden kann, denn die weiteren *Hydrolysen* erfolgen immer schwieriger. — Da in den *Furfurdestillaten* der *Rückstände* auch *Methylfurfur* gefunden wurde, so dürfte das *Lignin* auch *Methylpentosen* enthalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1866—68. 1923. Åbo [Finnland].) LINDENBAUM.

S. V. Hintikka, *Zur Kenntnis der Ligninsulfonsäure und des Sulfitlauge-lactons*. (Vgl. KLASON, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 706. 1862. 1864. 55. 448; C. 1920. III. 97. 891. 1922. I. 1077.) Bei den *Naphthylaminsalzen* der *Ligninsulfonsäure* täuscht die gelbbraune Farbe der aus der alkal. Lsg. durch HCl erhaltenen Fällungen. Der N-Gehalt dieser Fällungen ist äußerst niedrig. Das Verh. der beiden *Naphthylaminsalze* gegen NaOH scheint gleichartig zu sein. Die B. des *Sulfitlaugeketons* wurde bei der *Sulfitkochen* mit A. u. Ä. extrahierten *Fichtenholzes* beobachtet, beim *Kochen* von *Fichtenrinde* war kein *Lacton* wahrzunehmen. Beim *Kochen* von *Kiefernholz* wurde *Lacton* nicht beobachtet. Bei der *Sulfitzellstoffkochen* scheint das *Lacton* schon ziemlich früh aufzutreten. (*Cellulosechemie* 4. 93—94. 1923. Beilage zu *Papierfabr.* 21. Helsingfors; Ann. der Finn. Akad. der Wiss.) SÜVERN.

B. F. Hunter, *Organische Quecksilberverbindungen*. Teil II. (I. vgl. S. 35.) Vf. fährt fort in der *systemat. Aufzählung* der *Verb.* u. ihrer *Darst.-Methoden*, wobei die *Verb.* des Hg mit *aromat. Aminen* besonders eingehend behandelt werden. (Chem. News 127. 214—17. 1923.) BOCK.

Eug. Bamberger und Jos. Brun, *Studien über Arylazide*. (Erste Mitteilung.)

Umwandlung p-methylierter Arylazide in Homologe des Hydrochinons bei Ab- und Anwesenheit von Phenol. Zu den schon früher (vgl. BAMBERGER, LIEBIGS ANN. 424. 233; C. 1922. I. 19) über die Umwandlungsprodd. von Arylhydroxylaminen u. -azinen veröffentlichten Tabellen werden die experimentellen Daten gegeben. Aus *p-Tolylazid* wurden nach 2-std. Kochen mit 1 Vol. konz. H_2SO_4 + 3 Vol. W. erhalten: *Kresol*, *Toluhydrochinon*, $(OH^1OH^4CH_3^3)$, NH_3 u. *p-Toluidin*. Aminokresol war nicht nachweisbar. — Aus *as.-m-Xyllylazid* wurden erhalten: *Kresol*, *Xylenol*, $(CH_3^1 \cdot CH_3^2 \cdot OH^4)$, *Xylohydrochinon*, $C_8H_{10}O_2$, $(CH_3^1 \cdot OH^2 \cdot CH_3^4 \cdot OH^5)$, aus h. W., F. 212–213°, *Xylidin*, daneben undefinierbare Basen, die nach Diazotieren mit α -Naphthol kuppeln (rot) u. vielleicht zu den Homologen des Benzylenimids gehören; außerdem viel amorphe Säuren u. Harz. — *p-Oxyphenyl-p-tolylamin* (vgl. BAMBERGER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 62; C. 1901. I. 515), durch Kochen von *p-Tolylazid* (1 Mol.), C_2H_5OH (4 Mol.), H_2O + konz. H_2SO_4 , aus sd. Bzl. weiße Blättchen, F. 121–121,5°; daneben entsteht wenig *p-Toluidin* u. *Toluhydrochinon*. Das Amin entsteht auch unter N_2 -Entw. aus dem Azid + Phenol bei 160°. Hierbei Geruch nach Indol. (Helv. chim. Acta 6. 935–41. 1923. Zürich, Polytechn.) HAB.

Eug. Bamberger und Jos. Brun, *Studien über Arylazide.* (Zweite Mitteilung.)

Umwandlung p-methylierter Arylazide in Iminochinole und Chinole. (Erste Mitteilung vgl. vorst. Ref.) Aus *p-Tolylazid* (mit Sand gemischt) u. dem 5-fachen Gewicht verd. H_2SO_4 (1 Vol. konz. H_2SO_4 + 1,75 Vol. W.) durch 11-std. Schütteln bei 60 bis 70° wurden erhalten: *Aminokresol*, $(CH_3^1 \cdot OH^2 \cdot NH_2^5)$, *p-Kresol*, *p-Nitrotoluol* (nicht sicher festgestellt), *Toluhydrochinon*, $(CH_3^1 \cdot OH^2 \cdot OH^5)$, *Toluchinol* (aus Imino-toluchinol entstanden), *p-Toluidin*, *Aminokresol* (?) u. Spuren von *p,p'-Ditolylamin*, neben amorphen Basen u. Säuren, neutralem Öl u. Harz. *p-Azoxytoluol* nicht feststellbar. — Aus 2,4-Dimethyl-1-phenylazid wurden erhalten: *Xylochinol*, *Xylidin*, *Xylochinon*, amorphe Base, wenig *Xylenol* u. amorphe Säure neben viel Harz. (Helv. chim. Acta 6. 942–49. 1923. Zürich, Polytechn.) HABERLAND.

Alfred Schaarschmidt und Erich Smolla, *Über die Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf aromatische Kohlenwasserstoffe, insbesondere Toluol.* Die Explosion einer N_2O_4 -Anlage in Zschornowitz, die wahrscheinlich auf den Zutritt von Toluol aus der Kühlvorr. zu dem kondensierten N_2O_4 u. B. explosiver Prodd. zurückzuführen war, gab Anlaß zur vorliegenden Unters. Bzl. wird in der Kälte nur träge von N_2O_4 angegriffen, die Rk.-Fähigkeit steigt mit der Anzahl eingeführter CH_3 -Gruppen, Mesitylen reagiert sofort unter Selbsterwärmung. Reines N_2O_4 wirkt energischer als technisches. Bei allen Verss. wurden Mischungen von 1 Mol. N_2O_4 u. 3 Mol. KW-stoff unter $CaCl_2$ -Verschluß bei Zimmertemp. sich selbst überlassen. Nur bei Mesitylen wurde im Anfang stark gekühlt.

Mit reinem N_2O_4 . Hergestellt aus $Pb(NO_3)_2$, mit P_2O_5 getrocknet. Verarbeitung der Ansätze durch Zers. mit Eiswasser, Dampfdest., Trennung des Destillats mit Soda in saure u. neutrale Bestandteile, fraktionierte Dest. letzterer. Bei der Zers. mit Eiswasser wurde hier wie bei den unten beschriebenen Verss. ein mehr oder weniger starkes knisterndes Geräusch, wie von kleinen Explosionen, wahrgenommen, offenbar verursacht durch geringe Mengen sehr leicht zersetzlicher

	Dauer in Tagen	Reaktionsprodd. %	Mit Dampf nicht flüchtig %	Mit Dampf flüchtig	
				neutral %	sauer %
Toluol . . .	14	19	3	87	10
" . . .	35	37	23	72	5
m-Xylol . . .	15	29	59	30	11
" . . .	39	32	70	28	2
Mesitylen . . .	15	27	56	38	6

Körper. Die Resultate gibt die obige Tabelle wieder. Bei der Menge der rohen Reaktionsprodd. (3. Spalte) sind die in die wss. Schicht übergehenden Substanzen (hauptsächlich Oxalsäure) nicht berücksichtigt. Die folgenden Spalten zeigen die Zus. der rohen Reaktionsprodd. Die einzelnen Bestandteile wurden nicht näher untersucht. Bei Xylol u. besonders Mesitylen scheinen oxydative Vorgänge vorzuherrschen.

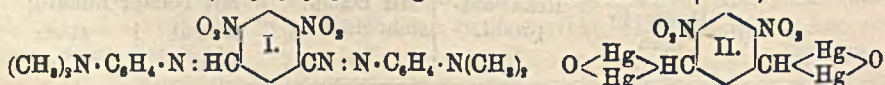
Mit techn. N_2O_4 . 1. Benzol. Dauer 42 Tage. Verarbeitung wie oben, doch ohne Dampfdest. Identifiziert wurden reichlich *Nitrobenzol*, sehr wenig *Dinitrobenzol* u. etwas *Pikrinsäure*. — 2. p-Chlortoluol. Dauer 40 Tage. Erhalten: *p-Chlorbenzoesäure* u. *Nitroprodd.* — 3. Toluol. Den quantitativen Verlauf bei kürzerer u. längerer Dauer gibt die folgende Tabelle wieder. Auch hier entstand

Dauer in Tagen	Reaktionsprodd. %	Löslich in Na_2CO_3 %	Löslich in NaOH %	Löslich in $NaHSO_3$ %	Unlösliches „Restöl“ %
32	19	31	4,5	21	44
108	35	59	0	0,5	41

reichlich Oxalsäure. Die Toluollsg. wurde nacheinander mit Na_2CO_3 , NaOH u. $NaHSO_3$ behandelt. Der in Na_2CO_3 l. Anteil ließ sich zerlegen in 7% *Nitrophenole*, 65% *Benzoessäure* u. 20% einer unbekannt. Verb. $C_7H_6O_4$ (aus verd. CH_3OH , F. 78—78,5°). Die aus der NaOH-Lsg. ausgefällten Phenole wurden nicht weiter untersucht. Aus der $NaHSO_3$ -Lsg. wurde *Benzaldehyd* isoliert. In dem „Restöl“, das schon bei ca. 80° reichlich Stickoxyddämpfe entwickelt (besonders das aus dem 108 Tage-Vers.), wurden durch Behandlung mit alkoh. KOH zu etwa gleichen Teilen *Nitroprodd. des Toluols* (wovon ca. 2% *Mononitrotoluol*) u. *Dinitrokresolsalpetrig- oder -salpetersäureester* festgestellt. Das N_2O_4 vermag demnach neben seiner nitrierenden u. oxydierenden Wrkg. auch den Nitrit- bzw. Nitratrest einzuführen. Außerdem zeigen die Vers., daß im Anfang, solange noch wesentliche Mengen von N_2O_4 vorhanden sind, vorwiegend das Toluol selbst angegriffen wird, während später von der inzwischen gebildeten HNO_3 die primären Prodd. weiter verändert werden. So wurde z. B. bei dem 108 Tage-Vers. Benzaldehyd nur noch in Spuren aufgefunden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 32—42. Berlin, Techn. Hochsch.)

LINDENBAUM.

W. Borsche, *Über 4,6-Dinitroisophthalaldehyd*. Die schon früher (LIEBIGS Ann. 386. 351; C. 1912. I. 645) festgestellte Reaktionsfähigkeit beider CH_2 -Gruppen des 4,6-Dinitro-1,3-xylols wird des weiteren durch Darst. einiger Deriv. des 4,6-Dinitroisophthalaldehyds gezeigt. Die direkte Überführung in das Dioxim dieses Aldehyds (bzw. das entsprechende Dinitril) mittels HNO_3 gelang allerdings nicht. — 4,6-Dinitroisophthalaldehyd-bis-p-dimethylaminoanil, $C_{24}H_{24}O_6N_6$ (I.). Aus 1 Teil Dinitroxylol, 1,5 Teilen p-Nitroso-N-dimethylanilin u. 1 Teil Na_2CO_3 in sd. A. (5 Stdn.). Schwarzes Krystallmehl, F. 208°. — 4,6-Dinitroisophthalaldehyd, $C_8H_6O_6N_2$. I. wird mit Bzl. u. HNO_3 (D. 1,12) 24 Stdn. geschüttelt, das gebildete Dimethyl-p-phenylendiaminnitrat abfiltriert. Gelbliche Nadeln aus verd. A., F. 132°. — Dioxim, $C_8H_6O_6N_4$. Hellgelbe Nadelchen aus A. + W., F. 184°. —



Bisphenylhydrazon, $C_{20}H_{16}O_4N_2$. Schwarze Nadeln aus Nitrobenzol, F. 251°, fast unl. in A., Eg. — 4,6-Dinitroisophthalsäure (?), $C_8H_6O_6N_2$. Die Lsg. des Aldehyds in Bzl. wird dem Sonnenlicht ausgesetzt. Gelbe Nadeln, F. 185—186°, ll. in b. W., A., wl. in Ä., PAe., Bzl. — 4,6-Dinitroisophthalaltetramercuridioxid, $C_8H_6O_6N_4Hg_4$ (II.).

Nach dem Verf. von REISSELT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4209; C. 1907. III. 1969) aus Dinitroxylol, HgCl_2 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$ in A. Gelbes Pulver, unl., swl. in sd. $20^\circ/\text{g}$. H_2SO_4 . Verbrennt explosionsartig, ohne zu schm. Ließ sich bisher nicht zu Dinitroisophthalaldehyd bezw. -säure aufspalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 2357—59. 1923. Göttingen.)

LINDENBAUM.

Fr. Hein und O. Schwartzkopf, *Chromorganische Verbindungen*, IV. Über das *Tetraphenylchromhydroxyd*. (III. vgl. HEIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2708; C. 1922. I. 282.) *Tetraphenylchromhydroxyd* wird aus *Tetraphenylchromjodid* auf 2 Wegen gewonnen: a) durch Umsetzung des Jodids in Chlf. bezw. CH_3OH mit Ag_2O , b) durch Elektrolyse einer alkoh. Lsg. des Jodids (weniger befriedigende Ausbeute wegen B. eines Komplexsalzes mit AgJ). — *Tetraphenylchromhydroxyd*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{CrOH} + 3\text{H}_2\text{O}$, äußerst empfindlich u. nur bei vorsichtigem Arbeiten rein darstellbar; gibt über CaCl_2 ein H_2O unter Bräunung ab; orangefarbige Krystalle, F. $104-105^\circ$ (wie *Pentaphenylchromhydroxyd*!), ist im Gegensatz zum *Pentahydroxyd* II. in W., wird aus Lsgg. durch Reinecke-Salz quantitativ gefällt als $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Cr}[\text{SCN}]_2\text{Cr}(\text{NH}_3)_2$ u. läßt sich alkalimetr. titrieren. Es ist ausgesprochen basisch; aus wss. AgNO_3 -Lsgg. wird Ag_2O gefällt. Aus der Messung des Leitvermögens in W. bei 25° (Kurvenbild der Messung im Original) ist zu ersehen, daß es bezüglich der Stärke mit den Alkalien vergleichbar ist. Das Leitvermögen in CH_3OH (verglichen mit dem von *Pentaphenylchromhydroxyd*, gemessen von H. Meiningen) zeigt, daß es stärker u. alkalähnlicher als letzteres ist. Trotz dieser alkalähnlichen Eigenschaften blieb bei elektrolyt. Darst. aus dem Jodid in einer Hildebrandzelle der im Außenraum der Zelle befindliche CH_3OH farblos, es entstand also keine Base in ihm, woraus zu schließen ist, daß das intermediär auftretende *Tetraphenylchrom*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Cr}$, welches als zusammengesetztes Metall aufgefaßt werden konnte, sich nicht mit dem Kathoden-Hg amalgamiert.

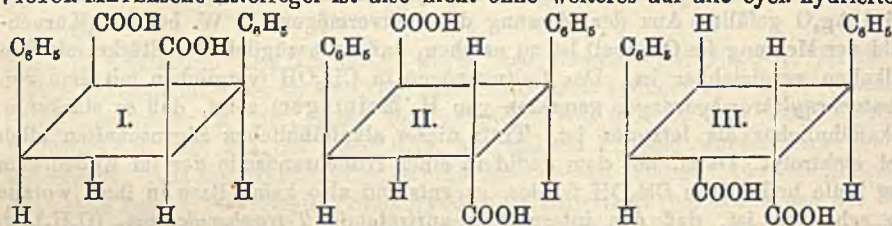
Die Salze erwiesen sich als ident. mit den aus dem *Pentaphenylchromhydroxyd* durch abnorme Salzbildung entstandenen. Ein *Tetraphenylchromanthranilat* wurde auch aus verbleibenden wss. Basenextrakten der Gewinnung des *Pentaphenylchromhydroxyds* erhalten, woraus hervorgeht, daß in diesen neben dem *Triphenylchromhydroxyd* doch auch *Tetraphenylverb.* enthalten sein kann.

Versuche. *Tetraphenylchromsalze*, Darst. grobenteils nach HEIN (l. c.): *Jodid*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Cr}\cdot\text{J}$, Krystalle aus Chlf. mit 1 Mol. CHCl_3 , aus Ä. mit $\frac{1}{2}$ Mol. CHCl_3 ; F. 175° . *Bromid*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Cr}\cdot\text{Br} + \frac{1}{2}\text{CHCl}_3$, F. $138-139^\circ$. — *Chlorid*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Cr}\cdot\text{Cl} + \frac{1}{2}\text{CHCl}_3$, Darst. analog dem Jodid mit NaCl statt KJ , F. 118° . — *Tetraphenyl-Reineckesalz*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Cr}\cdot[(\text{SCN})_2\text{Cr}(\text{NH}_3)_2]$. — *Dicarbonat*, $\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{O}_6\text{Cr} = (\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Cr}\cdot\text{HCO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$; Darst. durch Abdunsten der mit CO_2 gesätt. wss. Basenlsg. über H_2SO_4 bei Unterdruck; orangefarbige Krystalle (aus A. + Ä.); F. $110-111^\circ$, II. in CH_3OH , I. in W., unl. in Bzl., Braunfärbung über CaCl_2 , Verlust an Konstitutionswasser u. Zers. unter Abspaltung von Diphenyl über P_2O_5 . — *Dianthranilat*, $\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cr} = (\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Cr}\cdot\text{H}(\text{O}_2\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}_2)_2$. Darst. durch Schütteln von $\frac{1}{50}$ -n. wss. Basenlsg. mit in Chlf. gel. Anthranilsäure; orangefarbige Nadeln, F. 145 bis 146° . — *Anthranilat*, $\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cr}_2 = [(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Cr}\cdot\text{O}_2\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}_2]_2$, $\text{HO}_2\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}_2$; Darst. aus der wss. *Triphenylchromhydroxyd* enthaltenden Lauge der Darst. von *Pentaphenylchromhydroxyd* durch Schütteln mit überschüssiger gesätt. Lsg. von Anthranilsäure in Chlf. Mikrokrystallin. Pulver (aus $\text{CH}_3\text{OH} + \text{Ä}$.); F. 130° ; II. in A., wl. in Chlf., unl. in W. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 8—14. Leipzig, Univ.)

GEYGER.

R. Stoermer und F. Baohér, *Zur Stereoisomerie der Truxillsäuren und über die Auffindung der letzten Säure dieser Gruppe*. (VIII.) (VII. vgl. STOERMER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1683; C. 1923. III. 552.) Die kürzlich von STOBBE u. ZSCHOCHE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 676; C. 1923. I. 1163) aufgefundenene

η -Truxillsäure, für die Vf. den Namen *peri-Truxillsäure* vorschlagen, muß die Konst. I. besitzen. Für die schon länger bekannte ϵ -Truxillsäure, die auch eine *cis*-Säure ist, ergibt sich demnach Formel III., so daß die letzte noch fehlende Säure der Formel II. entsprechen muß, nachdem die α - u. γ -Truxillsäure in der letzten Mitt. (l. c.) einwandfrei aufgeklärt worden sind. Für die epi-Säure, bezw. deren Anhydrid wurde eine etwas ergiebiger Darst.-Methode im Erhitzen des Anhydrids im Hochvakuum auf 300° gefunden. Bei den Verss., die *peri*-Säure mit Hilfe ihres Chlorids u. $AlCl_3$ in ein Truxon überzuführen, entstand neben dem *peri*-Anhydrid die „*epi-Truxillsäure*“ (II.), die sich am bequemsten aus der *peri*-Säure mit überschüssiger sd. 10%ig. Natronlauge gewinnen läßt. Bei der Verseifung des *peri*-Esters mit alkoh. KOH entstand selbst in der Kälte epi-Säure oder deren Halbester, so daß der *peri*-Halbester nur aus dem Anhydrid u. CH_3OH erhalten werden kann. Die epi-Säure läßt sich mit CH_3OH u. HCl verestern. Bei der *peri*-Säure bleibt die Esterb. aus, doch sind die Ursachen anscheinend andere als bei der Hexahydromellitsäure, denn es entsteht dabei glatt das Anhydrid. Die VICTOR MEYERsche Esterregel ist also nicht ohne weiteres auf alle cycl. hydrierten



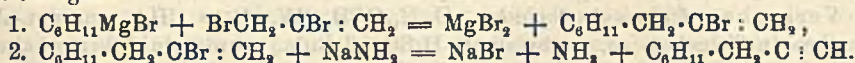
Carbonsäuren übertragbar, bei denen alle schweren Gruppen auf einer Seite der Ringebene liegen. Beim Erhitzen der epi-Säure mit Acetanhydrid entsteht nicht das *peri*-Anhydrid zurück, sondern ϵ -Säure. Die Rückb. der *peri*-Säure aus der epi-Säure ist bisher nicht geglückt. Im übrigen lassen sich aus der α -Säure alle anderen nacheinander durch Umlagerung gewinnen. Die epi-Säure ist die einzige der 5 Isomeren, bei der theoret. 2 Anilidsäuren vorauszusehen sind, die bisher nur im Gemisch erhalten werden konnten. Nebenher entsteht beim Erhitzen der epi-Säure mit Anilin ϵ -Dianilid. Die ϵ -Säure ist die beständigste, die *peri*-Säure die unbeständigste Truxillsäure.

Versuche. *peri*-(η)-Truxillsäureanhydrid. Tafeln aus Eg., F. 285°. — *peri*-Truxillsäure, $C_{16}H_{16}O_4$. Krystalle aus Bzl.-Eg., F. 266° (nicht 280°) unter Schäumen, l. in A., unl. in Ä. u. Bzl., bleibt bei 150—170° ziemlich unverändert; beim F. allmähliche Anhydridb. — *peri*-Methylester. Krystalle, F. 104—105°. — *peri*-Methylestersäure. Krystalle aus verd. CH_3OH , F. 192°. Für die aus dem *peri*-Anhydrid dargestellte Amidsäure, $C_{18}H_{17}O_3N$, ist zwischen *peri*- u. epi-Konst. noch nicht entschieden. Viereckige Tafeln aus Eg.-Bzl. Nadeln aus Essigester, F. 264° (Zers.). Daneben entsteht das *peri*-Imid, $C_{18}H_{15}O_2N$. Nadeln aus A., F. 237°. — *peri*-Anilidsäure, $C_{24}H_{21}O_3N$. Krystalle aus A., F. 247° (Schäumen). — *peri*-Anilidsäuremethylester, F. 131° (ϵ -Anilidsäuremethylester, F. 159°). — *epi*-Truxillsäure, $C_{16}H_{16}O_4$ (II.). Krystalle aus verd. A., F. 285—287°, swl. in Ä. u. Bzl. Geht beim F. allmählich in ϵ -Säure über. — *epi*-Methylester, F. 111—112°. — *epi*-Methylestersäure. Krystalle aus CH_3OH , F. 204,5°. — Gemisch der *epi*-Anilidsäuren (?). Nadeln aus verd. A., F. 224—232°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 15—23. Rostock, Univ.)

POSNER.

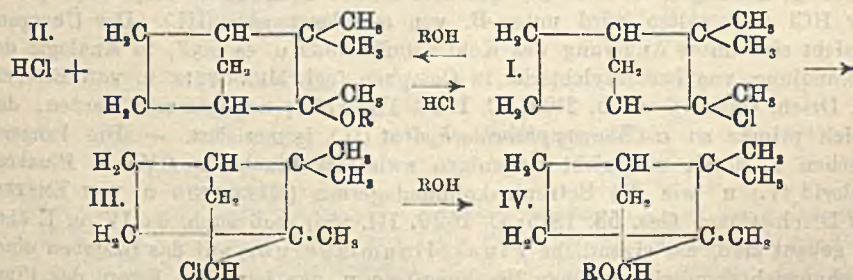
M. Bourguel, Über die Darstellung echter Acetylenkohlenwasserstoffe aus 2,3-Dibrompropylen durch Natriumamid: das Hexin und das echte Cyclohexylpropin. Vf. setzte in analoger Weise wie früher (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 751; C. 1923. III. 203) gebromte Äthylenkohlenwasserstoffe, die er durch Einw. von

organ. Mg-Verbb. auf Dibrompropylen erhielt, mit NaNH_2 um entsprechend den Gleichungen:



Die besten Ausbeuten u. die reinsten Prodd. wurden erhalten, wenn Dibrompropylen im Verhältnis zur Mg-Verb. im Überschuß angewandt wurde. Es wurden dargestellt die Verb.: $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CBr}:\text{CH}_2$, $\text{C}_6\text{H}_7\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CBr}:\text{CH}_2$, letztere vom Kp_{-760} 134° , D_{-10} 1,203, $n_{\text{D}}^{10} = 1,455$, daraus das *Hexin*, $\text{Kp. } 70-71^\circ$, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CBr}:\text{CH}_2$, daraus das *Phenylpropin*, ferner $\text{C}_6\text{H}_{11}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CBr}:\text{CH}_2$ (cycl.), Kp_{-10-11} $84-85^\circ$, D_{-20} 1,125, $n_{\text{D}}^{20} = 1,495$, daraus das *Cyclohexylpropin*, $\text{C}_6\text{H}_{11}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}:\text{CH}$, Fl. vom Kp_{-12} 48° , Kp_{-760} 155° , D_{-20} 0,836, $n_{\text{D}}^{20} = 1,459$, gibt mit ammoniakal. CuCl einen gelben, mit alkoh. AgNO_3 einen kristallisierten Nd., letzterer von der Formel $\text{C}_6\text{H}_{11}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}:\text{CAg}$, AgNO_3 . (C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 688-90. 1923.) Bock.

Hans Meerwein, *Untersuchungen über intramolekulare Atomverschiebungen*. I. Mit Leo Gérard, *Über die Anlagerung von Alkoholen an Camphen*. Bei Ggw. von H_2SO_4 oder anderen starken Säuren findet eine Anlagerung von Alkoholen an *Camphen* statt, wobei als Endprodd. *Isobornyläther* entstehen. Durch Einw. von Alkoholen auf *Camphenchlorhydrat* konnten Vff. den Reaktionsverlauf klarlegen. Wird nämlich die aus *Camphenchlorhydrat* durch Zers. abgespaltene HCl nicht dauernd neutralisiert, so kann durch Titration besonderer Proben festgestellt werden, daß das *Chlorhydrat* sich anfangs rasch zers., jedoch nur zu etwa 80-90%, um dann wieder langsam abzunehmen. Im Laufe einiger Tage erreicht die abgespaltene HCl ein Minimum, um schließlich auf 100% anzusteigen. Durch Best. von HCl , *Camphenchlorhydrat* u. *Isobornylchlorid* zeigte sich, daß *Camphenchlorhydrat* zu Beginn der Rk. bis auf wenige % abnimmt, daß *Isobornylchlorid* von Null bis zu einem Maximum zunimmt, das an der Stelle liegt, wo sich das Minimum an freier HCl befindet; *Isobornylchlorid* nimmt darauf wieder ab u. fällt auf Null, wenn 100% HCl nachweisbar sind. Aus diesen analyt. Ergebnissen ist zu schließen, daß bei der Umsetzung teils neben-, teils nacheinander folgende Rkk. verlaufen: 1. Umsetzung von *Camphenchlorhydrat* + Alkohol zu *Camphenhydratäthern* + HCl (Rk. I. \rightarrow II., umkehrbar). 2. Umlagerung von unzers. I. in *Isobornylchlorid* (III.). 3. Umsetzung von III. mit Alkoholen zu *Isobornyläthern* (IV.).



Die gleiche Rk. findet bei Ggw. anderer Mineralsäuren statt. Die Geschwindigkeit der Rk. hängt ab von der Natur des Alkohols u. der Reaktionsfähigkeit (Umlagerungsfähigkeit) des *Camphenhydrat*- u. *Isobornylesters*. — Die von den gewöhnlichen Äthern abweichenden Eigenschaften der *Camphenhydratäther* erklären Vff. dadurch, daß in ihnen die OR -Gruppe an ein ausgesprochen positives tertiäres C-Atom gebunden ist, u. diese Äther daher in ihrem Verb. sich den Alkoholaten nähern. Die Äther lassen sich leicht spalten. *Isobornyläther* bleibt dagegen bei 80° mit Eg. unverändert, wodurch beide isomere Äther quantitativ nebeneinander bestimmt werden können. Desgleichen können *Isobornyl*- u. *Camphenhydratäther*

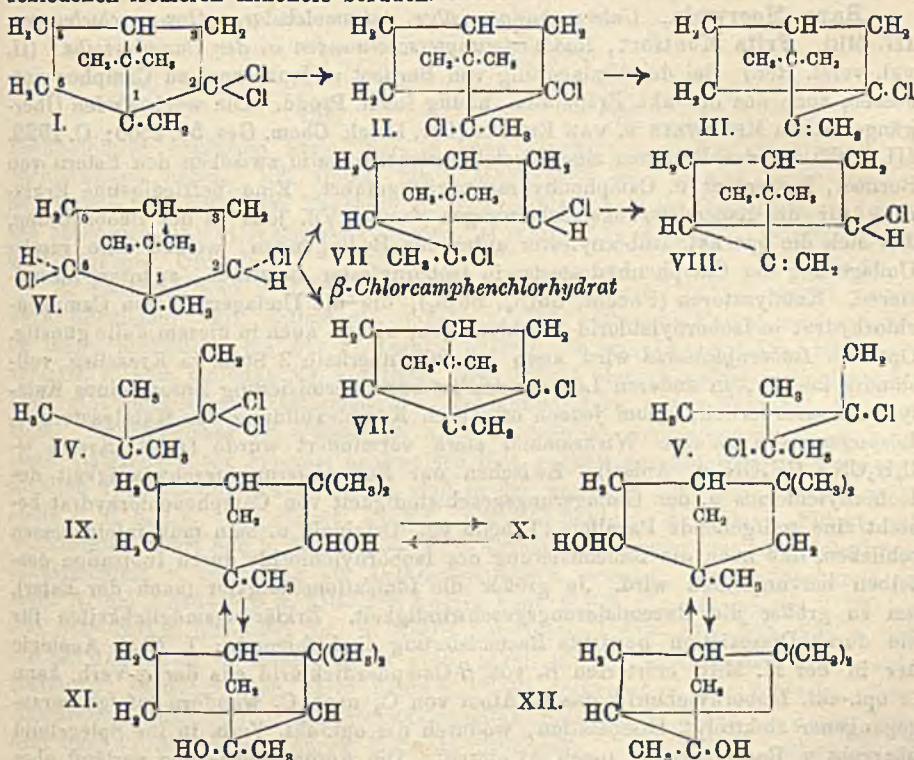
durch Erwärmen mit HgCl_2 getrennt werden, da letzterer (wie auch durch ZnCl_2 , SnCl_4 , SbCl_5 , FeCl_3) dabei glatt in Camphen u. Alkohol zerfällt.

Versuche. *Isobornylmethyläther*, $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{OCH}_3$ (IV., $\text{R} = \text{CH}_3$), aus opt.-akt. Camphen in Toluol + sd. methylalkoh. H_2SO_4 (3 Stdn.) wurde ein Äther erhalten, $[\alpha]_{\text{D}}^{21} = -14,82^\circ$, der bei längerem Kochen racemisiert wird (nach 30 Stdn. $[\alpha]_{\text{D}}^{27} = -3,41^\circ$). Aus Isoborneol-Na + CH_3J in sd. Xylol: Kp. 191° , Kp.₁₇ 78° , D.₄²⁴ 0,9250, n._D²⁰ = 1,46252. Aus Camphenchlorhydrat in CH_3OH bei 30° (15 Tage), Kp. $191,5^\circ$, Kp.₁₉ 80° , D.₄²⁰ 0,9277; wird durch gasförmigen HBr zu Isobornylbromid gespalten. — *Ferrocyanwasserstoffverb. des Äthers*, $3\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{OCH}_3 \cdot \text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, F. 170° . Der Äther wird durch ZnCl_2 oder SnCl_4 in Camphen u. CH_3OH gespalten, die übrigen oben genannten Metallchloride sind wirkungslos. — *Camphenhydratmethyläther*, $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{OCH}_3$ (II., $\text{R} = \text{CH}_3$), aus Camphenhydratkalium in Xylol + CH_3J , riecht schwach nach dem Hydrat, Kp. $201,5^\circ$; Kp.₁₇ $88,5^\circ$; D.₄²⁰ 0,9477, n._D²⁰ = 1,47153, F. 12° . Äthyläther entsteht nicht analog. Aus Camphenchlorhydrat in Ä. durch Eintropfenlassen in absol. $\text{CH}_3\text{OH} + \text{K}_2\text{CO}_3$ (fein gesiebt, wasserfrei), wobei die durch Phenolphthalein rosa gefärbte Lsg. nicht farblos werden darf. 12 Stdn. turbinieren, zur Zers. von Isobornylchlorid mit 20%ig. alkoh. KOH kochen. Kp.₁₇ 89° , F. 14° , D.₄²⁰ 0,9481. Aus opt.-akt. Camphen hergestellter Äther zeigte $[\alpha]_{\text{D}}^{27} = -12,71^\circ$; *Ferrocyanwasserstoffverb.*, $3\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{OCH}_3 \cdot \text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$. — *Camphenhydratäthyläther*, $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{O}_7$, analog dargestellt, farbloses Öl, Kp.₁₇ 93° , D.₄²⁰ 0,9350, erstarrt nicht beim Abkühlen, zerfällt über 200° in Camphen u. A. — Quantitative Best. von Camphenhydratmethyläther neben Isobornylmethyläther (bearbeitet von A. Serin): 0,2 g des Äthergemisches gel. in 4 ccm Eg. (absolut wasserfrei) im zugeschmolzenen Röhrchen 40 Min. auf 80° erwärmen, nach Erkalten mit Chlf. ausspülen, mit 15 ccm 4-n. Benzopersäure-Chlf. versetzen, 12 Stdn. bei 0° stehen lassen, nach Zusatz von KJ unverbrauchte Persäure mit $\frac{1}{10}$ -n. Thio-sulfat zurücktitrieren, wodurch Camphengehalt festgestellt wird. Isobornylmethyläther wird unter diesen Bedingungen nicht angegriffen. (LIEBIGS Ann. 435. 174 bis 189. 1923.)

HABERLAND.

Hans Meerwein, *Untersuchungen über intramolekulare Atomverschiebungen*. II. Mit Rudolf Wortmann, *Über das Campherdichlorid*. (I. vgl. vorst. Ref.). Durch Einw. von reinstem PCl_5 auf Campher entsteht, bei Vermeidung von Temp.-Erhöhung, α -Campherdichlorid (I.), aus dem mittels $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{CH}_3\text{COOK}$ quantitativ HCl abgespalten wird unter B. von α -Chlorcamphen (III.). Der Übergang vollzieht sich unter Änderung des Kohlenstoffskeletts u. es muß, in Analogie der Umwandlung von Isobornylchlorid in Camphen (vgl. MEERWEIN u. VAN EMSTER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2500; C. 1922. III. 1167), angenommen werden, daß I. sich primär zu α -Chlorcamphenchlorhydrat (II.) isomerisiert. — Die Isomerie zwischen I. u. II. entspricht derjenigen zwischen Pinakolin- (IV.) u. Pinakondichlorid (V.) u. wie die Retropinakolinumlagerung (MEERWEIN u. VAN EMSTER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1815; C. 1920. III. 884) muß auch, da IV. u. I. ähnlich gebaut sind, die eigentliche Pinakolinumlagerung auf das Bestehen einer Gleichgewichts-isomerie zwischen Pinakonestern u. den hypothet. Estern des Pinakolinhydrats zurückgeführt werden. — Eine Gleichgewichts-isomerie zwischen I. u. II. hat sich bisher noch nicht nachweisen lassen, denn I. isomerisiert sich leicht zu β -Campherdichlorid (VI.), das auch entsteht, wenn PCl_5 auf Campher nicht bei 0° , sondern bei Zimmertemp. einwirkt, oder durch unreines PCl_5 . Diese Verb. unterscheidet sich von I. durch geringe Zers.-Geschwindigkeit beim Kochen mit $\frac{1}{2}$ -n. $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$; ihre Red. führt zu Camphan, mittels $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{CH}_3\text{COOK}$ wird HCl (1 Mol.) abgespalten, wobei ein Gemisch von Chlortricyclen (VII.) u. β -Chlorcamphen (VIII.) entsteht. Der Übergang von I. in VI. findet demnach unter Verschiebung eines Cl-Atoms von C₂ nach C₆ statt. Die Isomerisierung von I. zu

VI. kann auch durch Katalysatoren (C_6H_5OH , $SnCl_4$, $SbCl_5$) bewirkt werden; vorläufige Unterss. haben gezeigt, daß eine völlige Parallele besteht zwischen dieser Umlagerung u. der von Camphenchlorhydrat in Isobornylchlorid, indem die Wrkg. desselben Katalysators in verschiedenen Lösungsm. verschieden ist u. annähernd parallel mit deren DE. wächst; man muß daher auch hier annehmen, daß die B. von VI. aus L. nur nach vorübergehender Ionisation erfolgt. Die Umlagerung von I. in VI. gibt auch eine Erklärung für den Übergang von *Fenchylalkohol* (IX.) in *Isofenchylalkohol* (X.) u. die beiden isomeren *Fenchene*, wobei α - u. β -Fenchenhydrat (XI. bzw. XII.) bisher nicht isoliert wurden. Alle diese Umlagerungen sind wahre intramolekulare Atomverschiebungen, die ohne Zwischenb. definierter chem. Verbb. (z. B. tricycl. Substanzen) verlaufen. Die Umlagerungen erfolgen chem. in saurer Lsg., da sie auf der Gleichgewichtsisomerie der Ester der verschiedenen isomeren Alkohole beruhen.



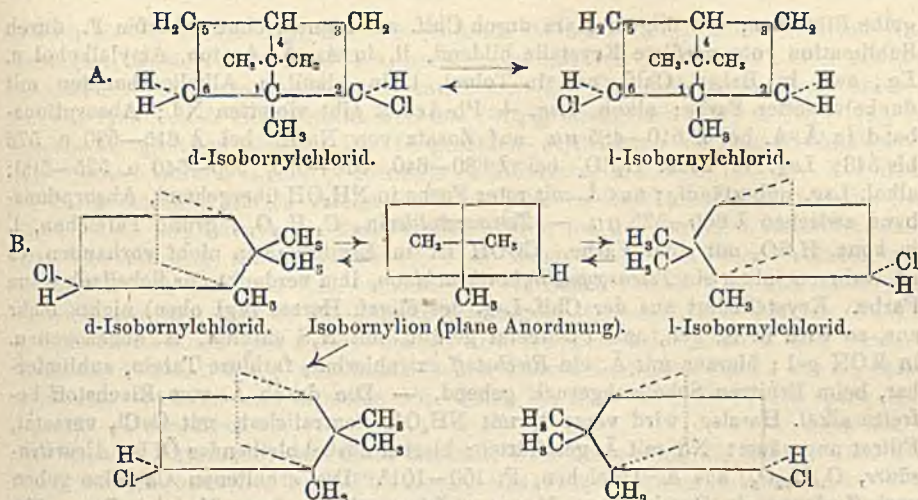
Versuche. α -Campherdichlorid, 2,2-Dichlorcamphen (I.), aus 200 g Campher, 294 g PCl_5 (frisch sublimiert), verd. mit 170 g PCl_5 , Temp. nicht über 0° , aus PAe. F. $146-148^\circ$ (Zers.). — α -Chlorcamphen, $C_{10}H_{18}Cl$ (III.), aus vorigem (150 g) + 450 g Phenol + 130 g CH_3COOK (wasserfrei) bei $150-170^\circ$ (12 Min.), Kp. $193-197^\circ$, Erstarrungspunkt ca. 20° ; Red. gibt ein Camphen, Kp. $156,5-158,5^\circ$, Erstarrungspunkt $44,5^\circ$. — α -Chlorcamphenison, $C_9H_{17}OCl$, aus vorigem in Eg. + O_2 , campherartig riechendes Öl, Kp.₁₈ $116-118,5^\circ$, erstarrt bei $14,5^\circ$, D.₄²⁰ 1,120; Semicarbazon, $C_{10}H_{16}ON_3Cl$, aus A. Nadeln, F. $206-207^\circ$, bisweilen auch Prismen; Oxim, aus A. Nadeln, F. $210-211^\circ$. — β -Campherdichlorid, trans-2,6-Dichlorcamphen, $C_{10}H_{18}Cl_2$ (VI.), durch direkte Darst. analog (I.) bei erhöhter Temp. resultiert kein einheitliches Prod. Darst. aus (L) in Bzl. oder Toluol + $SnCl_4$. Wenn 1 cem der Lsg. nach einstd. Kochen nur noch ca. 0,9 $\frac{1}{5}$ -n. C_2H_5ONa verbraucht (nach 1-2 Tagen)

ist Rk. beendet. Mit Ä. verd. Toluollsg. zur Entfernung von SnCl_4 mit alkal. Seignettesalzlg. schütteln. Aus $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HCl}$ (gesätt.) farnkrautartige Krystalle, F. 178—179° (zugeschm. Röhrchen, vorgewärmtes Bad). Red. mit Na + A. gibt *Camphan*. — β -Chlorcamphen, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{Cl}$ (VIII.), u. Chlortricyclen (VII.), aus (VI.) + $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{CH}_3\text{COOK}$ bei 170—190° (45 Min.), Gemisch nach Wasserdampfdest. Kp. 194—200°, F. unscharf 123—129°. Red. des Gemisches mit Na + A. ergab ein Gemisch von *Camphen* u. *Tricyclen*, Kp. 154—156°, erstarrt bei 54—53,5°. — β -Chlorcamphenilon, $\text{C}_9\text{H}_8\text{OCl}$, durch Ozonisieren des aus (VIII.) u. (VI.) bestehenden Gemisches, aus Pac., A. oder Eg. prismat. Nadeln, Geruch campherartig, F. 162—163°; *Semicarbazon*, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{ON}_2\text{Cl}$, aus A. Blättchen, F. 244—245°; *Oxim*, aus A. Nadeln, F. 167—168°. Außerdem entsteht beim Ozonisieren *Chlortricyclen*, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{Cl}$ (VII.), aus CH_3OH oder Eg. F. 134—135°, Kp. 194—196°, leicht sublimierbar. (LIEBIGS Ann. 435. 190—206. 1923.)

HABERLAND.

Hans Meerwein, *Untersuchungen über intramolekulare Atomverschiebungen*.

III. Mitt. Fritz Montfort, *Racemisierungserscheinungen in der Campherreihe*. (II. vgl. vorst. Ref.) Bei der Umlagerung von Borneol u. Isoborneol zu Camphen entstehen, auch aus opt.-akt. Präparaten, häufig inakt. Prodd. Die wechselnden Übergänge haben MEERWEIN u. VAN EMSTER (Ber. Dtsch Chem. Ges. 55. 2500; C. 1922. III. 1167) auf das Bestehen einer Gleichgewichts-isomerie zwischen den Estern von Borneol, Isoborneol u. Camphenhydrat zurückgeführt. Eine befriedigende Erklärung für die Racemisierungserscheinungen fanden Vff. jetzt in der Beobachtung, daß sich die opt.-akt. Isobornylester unter den Bedingungen, welche eine rasche Umlagerung der Camphenhydratester in Isobornylester bewirken, spontan racemisieren. Katalysatoren (Phenol, SnCl_4 , SbCl_5), die die Umlagerung von Camphenchlorhydrat in Isobornylchlorid beschleunigen, wirken auch in diesem Falle günstig. Opt.-akt. *Isobornylchlorid* wird auch bei 20° innerhalb 3 Stdn. in Kresollsg. vollständig inaktiv, in anderen Lösungsm. ist zur Racemisierung Zusatz eines Katalysators erforderlich, wobei jedoch oft durch Komplexbildung des Katalysators + Lösungsm. die katalyt. Wirksamkeit stark vermindert wurde (z. B. Kresol + $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$, CH_3CN u. Anisol). Zwischen der Racemisierungsgeschwindigkeit des Isobornylchlorids u. der Umlagerungsgeschwindigkeit von Camphenchlorhydrat besteht eine weitgehende Parallele (Tabelle vgl. Original), u. man muß infolgedessen schließen, daß auch die Racemisierung des Isobornylchlorids durch Ionisation desselben hervorgerufen wird. Je größer die Ionisationsfähigkeit (auch der Ester), um so größer die Racemisierungsgeschwindigkeit. Erklärungsmöglichkeiten für die durch Dissoziation bewirkte Racemisierung sind folgende: 1. Nach Analogie der in der II. Mitt. erörterten B. von β -Campherdichlorid aus der α -Verb. kann in opt.-akt. Isobornylchlorid das Cl-Atom von C_7 nach C_6 wandern infolge vorangegangener elektrol. Dissoziation, wodurch die opt.-akt. Verb. in ihr Spiegelbild übergeht u. Racemisierung (nach A) eintritt. Die Autoracemisierung verläuft aber nicht über ein symm. Zwischenprod. Man muß annehmen, daß die Rk. durch Energieabgabe bedingt wird; später anzustellende Verss. sollen ergeben, ob die Racemverb. tatsächlich energieärmer ist, als die opt. Isomeren. 2. Wenn das Cl-Atom mit demselben C verbunden bleibt, so muß der Übergang der opt.-akt. Formen des Isobornylchlorids ineinander von einer Durchbiegung der C-Brücke begleitet sein. Ein einfacher Platzwechsel von H u. Cl entspricht der B. von Bornylchlorid aus Isobornylchlorid. An dem nach Abdissoziieren des Cl verbleibenden Kation werden sich die an das vorher asymm. C-Atom gebundenen Gruppen nicht mehr räumlich, sondern eben anordnen; die hierdurch beeinflusste plane Umgruppierung der übrigen C-Atome ermöglicht eine Durchbiegung der C-Brücke. Aus Schema B ist zu ersehen, daß aus dem Isobornylium mit planer C-Anordnung nicht nur die beiden opt. Antipoden des Isobornylchlorids, sondern auch rac.



Bornylchlorid entstehen kann, wie ja auch MEERWEIN u. VAN EMSTEE (l. c.) nachgewiesen haben. Vff. ziehen die 1. Möglichkeit vor, da aus ihr zu ersehen ist, warum die Ester des Fenchyl- u. Isofenchylalkohols im Gegensatz zu denen des Isoborneols nicht racemisiert werden. (LIEBIGS Ann. 435. 207—18 1923. Bonn u. Königsberg, Univv.)

HABERLAND.

A. Tschirch und F. Lüdy, jun., *Über den Stocklack*. Ind. *Stocklack* wurde nach folgendem Verf. vollständig abgebaut. Das rotbraune Pulver wird mit W. so lange perkoliert, bis die Fl. farblos abläuft, die rote Lsg. mit Pb-Acetat-Lsg. versetzt, u. vom violetten Nd. abfiltriert. Das Filtrat hiervon reduziert Fehlingsche Lsg., gibt ein gelbes Osazongemisch u. Kohlenhydratrk. mit α -Naphthol + konz. H_2SO_4 . Nachweisbar ist *Glucosazon* u. wahrscheinlich *Arabinosazon*; da sich in stark klebrigem Lack *Fructose* nachweisen läßt, enthält der Stocklack wohl hauptsächlich *Invertzucker*. Außer Zucker sind in der was. Lsg. noch vorhanden Eiweißstoffe u. K u. Ca. Der violette Pb-Nd., mit HCl-haltigem A. zerlegt, Filtrat mit W. versetzt liefert aus h. W. zinnoberrote Krystalle, *Laccainsäure*, die sich durch Zinkstaubdest. u. Oxydation als *Anthrachinonderiv.* erweist; Absorptionsbande in verd. A. bei λ 545—520 u. 510—488 $\mu\mu$; in konz. H_2SO_4 (Lsg. carminrot) λ 590 bis 560, 540—520 u. 505—490 $\mu\mu$; in NaOH (rotviolett) λ 610—575, 555—533 u. 510 bis 490 $\mu\mu$; guter Indicator: sauer gelb, alkal. violett. Alkal. Lsgg. sind wenig beständig; salzsaure Lsg. färbt Seide u. Wolle orangerot u. sehr lichteht; diese Ausfärbung wird durch Kupferoxydammoniak blauviolett, durch Pb-Acetat hell- oder dunkelrötlichviolett, durch $K_2Cr_2O_7$ rötlichgelb, durch $CuSO_4$ violett, durch Pb-Acetat u. H_2S tiefviolett, durch $FeCl_3$ + H_2S rötlichbraun, durch $Ba(OH)_2$ dunkelcarminrot, durch $CaCl_2$ oder $BaCl_2$ leuchtend carminrot, durch $CuSO_4$ + H_2S dunkelbraun; die Konst. der *Laccainsäure* steht noch nicht fest, eine Entscheidung zwischen der Formel $C_{15}H_{11}O_6$ von SCHMIDT (Dissert. Zürich 1887) u. der von DIMROTH u. GOLDSCHMIDT (LIEBIGS Ann. 399. 62; C. 1913. II. 874) mit $C_{20}H_{14}O_{10}$ aufgestellten läßt sich daher noch nicht fällen. Behandeln mit konz. HNO_3 u. Eingießen in W. liefert einen aus A. umkrystallisierbaren Nd., aus dessen Filtrat an A. ein gelbes Prod. abgegeben wird, das kein Bandenspektrum zeigt, aber Seide direkt färbt.

Nach der Perkolation mit W. wird der Lackrückstand mit A. perkoliert in mit HCl angesäuertes W. gegossen, abgeschiedene Flocken mit Sand gemischt u. mit A. extrahiert. Aus dem goldgelben Extrakt krystallisiert *Erythrolaccin*, $C_{15}H_{11}O_6$,

gelbe Blättchen, von öligem Harz durch Chlf. zu trennen, ohne scharfen F., durch Sublimation rote verfilzte Krystalle bildend, ll. in A., Ä. Aceton, Amylalkohol u. Eg., swl. in Bzl. u. Chlf., unl. in Toluol, l. in Alkali u. Alkalicarbonaten mit dunkelvioletter Farbe; alkoh. Lsg. + Pb-Acetat gibt violetten Nd.; Absorptionsband in Ä.-A. bei λ 510—485 $\mu\mu$, auf Zusatz von NaOH bei λ 615—590 u. 572 bis 548; Lsg. in konz. H_2SO_4 bei λ 680—640, 610—590, 560—540 u. 525—500; alkal. Lsg. unbeständig; aus Ä. mit roter Farbe in NH_4OH übergehend, Absorptionsband zwischen λ 600—525 $\mu\mu$. — *Tetraacetylderiv.*, $C_{28}H_{18}O_{10}$, grüne Täfelchen, l. in konz. H_2SO_4 mit roter Farbe. COOH ist in Erythrolaccin nicht vorhanden, es ist wahrscheinlich ein *Tetraoxymethylanthrachinon*, ihm verdankt der Schellack seine Farbe. Krystallisiert aus der Chlf.-Lsg. des öligen Harzes (vgl. oben) nichts mehr aus, so wird in A. gel., mit Pb-Acetat gefällt, mit H_2S entbleit, A. abgezogen u. in KOH gel; hieraus mit Ä. ein *Riechstoff* extrahierbar, farblose Täfelchen, sublimierbar, beim Erhitzen Schellackgeruch gebend. — Die durch Ä. vom Riechstoff befreite alkal. Harzlsq. wird verseift, mit NH_4OH neutralisiert, mit $CaCl_2$ versetzt, Filtrat angesäuert, Nd. mit Ä. geschüttelt; hierbei zurückbleibendes Öl ist *Aleuritinsäure*, $C_{16}H_{22}O_5$, aus A. Täfelchen, F. 100—101°. Die erhaltenen Ca-Salze geben nach Zerlegen ein Gemisch von Mono- u. Dioxypalmitinsäure, Nadeln, F. ca. 57°, durch fraktionierte Fällung mit Pb-Acetat u. Zerlegen wurden erhalten: Nadeln mit F. 76,5—77° u. amorphes Prod. mit F. 64—66° u. 58,5°. Fraktion mit 76,5—77° gab auf *Monooxypalmitinsäure*, $C_{16}H_{32}O_3$ stimmende Werte. Diese Oxyfettsäuren können nach HARRIES u. NAGEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3833; C. 1923. I. 455)

$$\begin{array}{c} C_xH_y-CO-O-C_xH_y \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ OH \qquad \qquad \qquad COOH \end{array}$$
 als Lactide vorliegen, vielleicht nach Ansicht der Vff. auch esterartig gebunden sein (vgl. nebenstehende Formel). Der nach Behandeln mit Ä. zurückbleibende Teil des Harz-Sandgemisches gibt mit A. perkoliert *Aleuritinsäure* u. *Schellolsäure* (vgl. HARRIES u. NAGEL l. c.); *Aleuritinsäureäthylester*, $C_{18}H_{28}O_5$, aus A. Nadeln, F. 57 bis 58°. Aus dem mit Ä. u. A. behandelten Rückstand des Harzes wird eine geringe Menge des K-Salzes einer farblosen Säure erhalten.

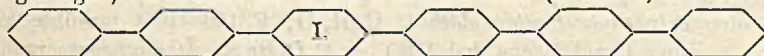
Das Wachs des Stocklacks bleibt nach der Perkolation mit W. u. Ä. zurück. Mit sd. A. hieraus einen *Wachsester*, Blättchen, F. 82°, beim Verfeinen in Ä. l. *Wachsalkohol*, *Tachardiacerol*, $C_{24}H_{50}O$, F. 81—82° u. *Wachssäure*, F. 74—76°. Aus dem Wachsrückstand nach Behandeln mit sd. A. läßt sich durch sd. Bzl. der Ester des *Laccersols*, $C_{21}H_{40}O$ u. der *Laccersäure*, $C_{21}H_{34}O_2$ (vgl. GASCARD, C. r. d. l'Acad. des sciences 159. 258; C. 1914. II. 889) isolieren. Der in sd. Bzl. nicht l. Anteil enthält die Häute der den Lack bildenden *Tachardia lacca*, die *Laccainsäure* adsorbiert haben. (Helv. chim. Acta 6. 994—1003. 1923. Bern, Univ.) HABERLAND.

Ossian Aschan und Henning Karström, *Über das Drehungsvermögen einiger Kolophoniumsäuren*. 8. Mitteilung über die *Coniferen-Harz Säuren*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2944; C. 1923. I. 309.) Da viele Kolophoniumarten derselben geograph. Herkunft verschiedene Harzsäuren enthalten, empfehlen Vff. als Kennzeichen der Handelsmarken die Best. von $[\alpha]_D$ u. bringen in einer Tabelle die Konstanten von 24 Kolophoniumarten, bestimmt in Bzl., bezw. absol. A. Die Drehung, die bei den meisten Sorten in Bzl. stark u. in A. weniger rechtsdrehend ist, wird bei der Dest. verändert. (Brennstoffchemie 4. 246—47. 1923. Helsingfors, Univ.) BOCK.

J. Ranedo und A. León, *Hydrierung im Diphenylkern*. Die Red. wurde mit Pt u. H_2 in Eg.-Lsg. vorgenommen (vgl. CASARES u. RANEDO, S. 318). Sie erfolgt beim *Diphenyl* selbst mit ziemlich gleichförmiger Geschwindigkeit. Unterbrach man sie nach Absorption von 4 oder 6 Atomen H, so gelang die Isolierung einer bestimmten Verb. nicht, sondern wurden nur Gemische ohne festen F. gewonnen. Schließlich resultiert das *Dodekahydrodiphenyl*, Kp_{760} 234—236°. — *p-Diphenylcarbonsäure* lieferte, wenn das Pt aktiviert wurde, zunächst bei Absorption von

3 Mol. H_2 die beiden von RASSOW (LIEBIGS Ann. 282. 147) durch Red. mit Na-Amalgam, Anlagerung von HBr u. nochmalige Red. mit Na-Amalgam oder mit Na u. Amylalkohol gewonnenen isomeren Formen der *Hexahydrodiphenylcarbonsäure*, F. 190—194°, nach Umkrystallisieren aus 50%ig. Essigsäure 200°, u. 104—112°, in annähernd gleicher Menge. Bei fortgesetzter Hydrierung entsteht *Dodekahydrodiphenylcarbonsäure*, $C_{18}H_{22}O_2$, ebenfalls in 2 Formen, F. 105° u. 76—78°. Die Red. auch des zweiten Ringes erfolgt mit der gleichen Geschwindigkeit wie die des ersten, doch zeigt die B. der Rassowschen Säuren bei der partiellen Red. immerhin eine Bevorzugung des substituierten. Bei Behandlung der Perhydrosäuren mit Thionylchlorid, dann mit NH_3 entsteht aus der Säure vom F. 105° das *Amid* vom F. 197°, aus der vom F. 76—78° ein Gemenge, das neben dem vorigen (Hauptmenge) etwas *Amid* vom F. 164° enthält. Die Na-Salze beider Säuren sind weniger l. als die K-Salze. Lsgg. von Salzen beider Säuren schäumen stark. Die Ag-Salze sind unl. (Anales soc. espanola Fis. Quim. 21. 270—79. 1923. Junta para ampliación de estudios.)
SPIEGEL.

Rudolf Pummerer und Karl Bittner, *Über Sexiphenyl, die lineare Kette aus sechs Benzolkernen*. Das nach PUMMERER, BINAPFL, BITTNER u. SCHUEGRAF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3095; C. 1923. I. 165) bequem erhältliche *p*-Amino-1,4-diphenylbenzol legte die Synthese längerer linearer Phenylketten nahe. Von raumchem. Interesse ist die Frage, ob solche Gebilde die Benzolkerne längs einer Geraden aufgereiht enthalten, was nach neueren röntgenometr. Messungen an Benzolderiv. zweifelhaft ist. Bei gekrümmter Kette wäre vielleicht die Möglichkeit gegeben, schließlich ein Ringgebilde aus Phenylgliedern aufzubauen. Es ist Vff. gelungen, die lineare Kette aus 6 Benzolkernen (Konst. I.) aus dem obigem



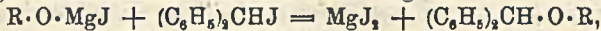
Amin entsprechenden Jodid u. Ag zu synthetisieren. Für den KW-stoff wird die Bezeichnung *Sexiphenyl* vorgeschlagen; analog wären die bekannten linear gebauten KW-stoffe Diphenylbenzol u. Dibiphenyl sowie das noch unbekannte Glied mit 5 Benzolkernen als Ter-, Quater- u. Quinquiphenyl zu bezeichnen. — Eine Zusammenstellung der FF. u. Sublimationstemp. der linearen Phenylketten vom Bzl. bis zum Sexiphenyl ergibt, daß letztere weniger ansteigen als erstere. KW-stoffe mit verzweigten Phenylketten schm. viel tiefer als die linearen Isomeren.

Versuche. *p*-Aminoterphenyl. Es wird eine gegen früher (l. c.) verbesserte Darst. angegeben. Größte Reinheit der Ausgangsmaterialien ist Bedingung. Schließliche Reinigung durch Vakuumsublimation u. Krystallisieren aus A. — *Acetylverb.*, $C_{20}H_{17}ON$. Mit sd. Acetanhydrid. Das Prod. darf bei vollständiger Acetylierung mit w. ammoniakal. A. nicht fluorescieren. Nadeln aus Nitrobenzol, F. 294°. — *Benzalaminoterphenyl*, $C_{22}H_{19}N$. Mit Benzaldehyd in h. A. Gelbliche Blättchen aus Xylol, F. 262°. — *2-Terphenylamino-1,4-naphthochinon*, $C_{28}H_{19}O_2N$. Wurde zum Vergleich mit 2-Biphenylamino-1,4-naphthochinon aus dem Amin u. α -Naphthochinon in sd. A. (10 Stdn.) dargestellt. Carminrote Krystalle aus Nitrobenzol, wl. Gibt mit alkal. Hydrosulfid erst auf Zusatz von Pyridin eine Küpe, aus der Baumwolle kaum gefärbt wird. — *p*-Jodterphenyl, $C_{18}H_{13}J$. Aus dem Amin über das wl. gelbe Diazoniumsulfat mit KJ-Lsg. auf dem Wasserbad. Reinigung durch Vakuumsublimation. Blättchen aus Bzl., stark reibungselekt., F. 247°, ll. in Bzl., sd. Eg., wl. in A., Ä. — *Sexiphenyl*, $C_{36}H_{26}$. Durch allmähliches Erhitzen des Jodids mit Ag-Pulver bis auf 330° u. Extraktion mit sd. o-Dichlorbenzol. Reinigung durch Vakuumsublimation. Rhomb. Blättchen aus o-Dichlorbenzol, F. 475°, nur in hoehed. Lösungsm. etwas l. Über die kristallograph. Eigenschaften (ermittelt von STEINMETZ) werden genauere Angaben gemacht. — Verss. mit Na oder Cu an Stelle von Ag ohne oder mit Lösungsm. waren ergebnislos. Mit Cu bildet

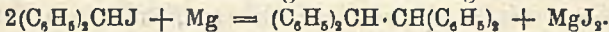
sich reichlich Diphenylbenzol. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 84—88. München u. Greifswald.)

LINDENBAUM.

G. Stadnikoff, *Über die Einwirkung von Estern auf Alkylmagnesiumhalogenide*. Der größere Teil dieser Verss. ist bereits nach Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47. 1113. 48. 1870. 1875; C. 1916. 1067. 1923. I. 1579. III. 1403 referiert; vgl. auch Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2133; C. 1914. II. 862. Nachzutragen ist folgendes: *Benzhydrilacetat*, $C_{15}H_{14}O_2$, Kp.₂₅ 186—187°, Kp.₁₁ 169—170°, F. 40—42°. — *3-Methylcyclohexylacetat*, $C_9H_{16}O_2$; Kp._{78.4} 187—188°. — *Menthylacetat*, $C_{13}H_{22}O_4$, Kp.₄₀ 131°. Einfache u. gemischte Äther entstehen bei Einw. von Jodiden (bezw. Bromiden) auf Haloidmagnesiumalkoholate nach der Gleichung:



u. die erforderlichen Jodide bilden sich bei der Rk. von Säureestern hochmolekularer Alkohole mit MgJ_2 . Letzteres wird beim Umsetzen von Alkyljodiden mit Haloidmagnesiumalkoholaten regeneriert, so daß wenig $MgCl_2$ zur Umwandlung einer merklichen Menge eines Esters genügt. Bei Überschuß von Mg im Reaktionsgemisch bilden sich KW-stoffe nach folgender Gleichung:

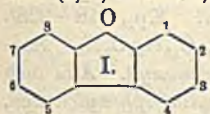


Bei Einw. von Jodmagnesiumalkoholat des *Triphenylcarbinols* auf Äthylacetat entstehen *Triphenylmethyläthyläther*, $C_{31}H_{20}O$, aus A. u. Bzl., F. 84—85°, u. *Triphenylcarbinol*. Bei Einw. von C_6H_5MgBr auf *Methylbenzoat* entstehen *Triphenylmethylmethyläther*, $C_{26}H_{18}O$, aus A., F. 83—84°, u. *Triphenylcarbinol*, F. 161—162°. Man kann für die Rk. Säureester u. Alkyl-Mg-Haloide mit solchen Radikalen wählen, daß sich die gemischten u. einfachen Äther nur spurenweise bilden, so bei Einw. von C_6H_5MgBr auf *Benzylbenzoat*. Es entsteht neben *Triphenylcarbinol* u. *Benzylalkohol* der *Triphenylmethylbenzyläther*, $C_{26}H_{22}O$, F. 106—107° (erhöhte Ausbeute bei Rk. in einer Druckflasche bei 100). — C_6H_5Br u. *Äthylbenzoat* ergaben entsprechend *Triphenylmethyläthyläther*, $C_{21}H_{20}O$, F. 84—85°. Die B. von *Benzhydrilbromid* als Zwischenprod. auch bei dieser Rk. wurde durch Zugabe von Mg ermittelt, wobei *Tetraphenyläthan*, $C_{26}H_{22}$, aus Eg, F. 208—209° erhalten wurde. Bei Einw. von α -*Naphthyl-MgBr* auf *Äthylformiat* entsteht *Di- α -naphthylmethyläthyläther* (im Ref. 1923. I. 1579 wohl irrtümlich als *Di- α -naphthylcarbinol* bezeichnet), $C_{22}H_{20}O$, aus sd. A., F. 134—135°, wl. in Ä. — Die Rk. von Alkylmagnesiumhalogeniden mit Säureestern wird durch eine Gleichungenfolge veranschaulicht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1—8. Odessa, Univ.)

GEYGER.

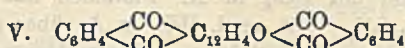
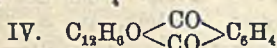
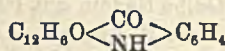
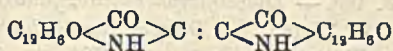
W. Borsche und B. Schacke, *Untersuchungen über Substitutionsprodukte des Biphenylenoxyds*. II. (I. vgl. BORSCHÉ u. BOTHE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1940; C. 1908. II. 172.) Da die in der 1. Mitt. beschriebene *Biphenylenoxyd-carbonsäure* nach MAYER u. KRIEGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1659; C. 1922. III. 621) nicht ident. ist mit der durch Oxydation von Acetyl biphenylenoxyd erhaltenen u. als 3-Carbonsäure erkannten, vielmehr nach MAYER u. GILLIG (Privatmittel), sehr wahrscheinlich eine *Biphenylenoxyd-2-carbonsäure* ist, so würden sämtliche in der 1. Mitt. beschriebenen Verb. als 2-Derivv. anzusprechen sein. Eine 3-Nitroverb. liegt wahrscheinlich in dem zweiten, jetzt ebenfalls rein erhaltenen Nitrierungsprod. des Biphenylenoxyds vor u. dürfte ident. sein mit der Verb., welche durch Einführung von NO_2 in das 2-Aminobiphenylenoxyd u. Eliminierung des NH_2 entsteht. Aus der Nitroaminverb. resultiert weiter ein o- (wahrscheinlich 2,3-) Diamin. — Außer dem 3-Acetyl biphenylenoxyd von GALEWSKY (LIEBIGS Ann. 264. 187) wurde eine Diacetylverb. (wahrscheinlich 3,6-) gewonnen, die über ihr Dioxim durch Beckmannsche Umlagerung in das entsprechende, mit obigem isomere Diamin übergeführt wird. — Auch der Phthalsäurerest tritt ein- u. zweimal in das Biphenylenoxyd ein. Die entsprechenden Phthaloylsäuren lassen sich zu den Anthrachinonen (IV. u. V.) kondensieren. Ob in diesen sowie in dem unten be-

beschriebenen Indigo (II.) u. Acridon (III.) lineare (2,3-) oder (wahrscheinlicher) anguläre (2,1-, bezw. 3,4-) Kondensationsprodd. vorliegen, bleibt vorläufig unentschieden.



II.

III.



Versuche. 2- u. 3(?)-Nitrobiphenylenoxyd, $C_{12}H_7O_2N$. Nitrierung des techn. Biphenylenoxyds vgl. 1 Mitt. Die 2-Verb. krystallisiert fast ganz aus. Das mit W. gefällte Mutterlaugenprod. wird im Vakuum dest. Kp_{15} 190—205°. Die 3(?)-Nitroverb. bildet gelbe Nadelchen aus A., F. ca. 110°. — 2,2'-Azobiphenylenoxyd, $C_{24}H_{14}O_2N_2$. Mit sd. CH_3ONa -Lsg. Hellgelbe Nadeln aus Bzl., F. 259—260°, unl. in A., l. in h. Bzl. — 2,2'-Azobiphenylenoxyd, $C_{24}H_{14}O_2N_2$. Mit sd. Na-Amylatlg. Braungelbe Nadeln aus Nitrobenzol, F. 282°, unl. in A., Ä., wl. in Bzl., Xylol. H_2SO_4 -Lsg. violettrot. — 2-Nitrobiphenylenoxydsulfosäure, $C_{12}H_7O_4NS$. Gelbliche Nadeln. Na-Salz, $C_{12}H_6O_4NSNa$, blaßgelbe Nadeln aus W. oder A. Chlorid, $C_{12}H_6O_4NCIS$, Flocken, F. ca. 200° (Zers.). Amid, $C_{12}H_6O_4N_2S$, Flocken aus A. oder Eg. + W., F. ca. 265° (Zers.). — 2-Aminobiphenylenoxydsulfosäure, $C_{12}H_9O_4NS$. Mit Sn u. HCl. Ba-Salz, $(C_{12}H_9O_4NS)_2Ba$, Blättchen aus W. — Biphenylenoxyd-2-aminomalonsäurediäthylester, $C_{18}H_{19}O_5N$. Aus 2-Aminobiphenylenoxyd (2 Mol.) u. Brommalonester (1 Mol.). Gelbliche Nadeln aus A., F. 100°. — Biphenylenoxyd-indoxylsäureäthylester, $C_{17}H_{15}O_4N$. Aus dem vorigen bei 240° (10 Min.). Braune Kryställchen aus A., F. 191°. — Dibiphenylenoxydindigo, $C_{28}H_{14}O_4N_2$ (II.). Aus dem vorigen mit KOH + NaOH (200°, 5 Min.). Oxydation der Lsg. mit Luft. Blauschwarzes Pulver aus Anilin oder Nitrobenzol, F. über 350°. Gelbe Hydro-sulfitküpe, blaugrüne Ausfärbungen. — 2-Biphenylenoxyd-2'-aminobenzoesäure, $C_{19}H_{13}O_3N$. Aus Aminobiphenylenoxydchlorhydrat, o-Chlorbenzoesäure, K_2CO_3 u. Cu-Bronze in Amylalkohol (140—150°, 4 Stdn.), teils als freie Säure, teils als Amylester. Gelbliche Nadeln aus A. (blaue Fluoreszenz), F. 227°. — 2-Phenylamino-biphenylenoxyd, $C_{18}H_{15}ON$. Aus der Säure mit $ZnCl_2$ bei 240°. Die teerige M. liefert nach Dest. unter 20 mm (276—284°) Blättchen aus Bzl., F. 132°. Die farblose H_2SO_4 -Lsg. wird von HNO_3 tiefgrün gefärbt. — Phenylenoxydacridon, $C_9H_{11}O_2N$ (III.). Durch Erwärmen der Säure mit PCl_5 in Bzl., dann mit $AlCl_3$. Grünlichgelbe Blättchen aus Nitrobenzol, F. über 350°. H_2SO_4 -Lsg. gelb mit grüner Fluoreszenz. — Bei Einwirkung von w. konz. H_2SO_4 auf die Säure findet Kondensation u. Sulfierung statt. — 2-Diacetyl-amino-3(?)-nitrobiphenylenoxyd, $C_{18}H_{13}O_5N_2$. Aus 2-Diacetylaminobiphenylenoxyd u. HNO_3 , D. 1,5, in Eg. Gelbe Blättchen aus Eg. oder Toluol, F. 196—197°, wl. in A., Ä., ll. in Eg., Aceton, Bzl. [2-Monoacetylaminobiphenylenoxyd, erhältlich mit Eg. + Na-Acetat, $C_{14}H_{11}O_3N$, Nadeln aus A. oder Eg., Blättchen aus Toluol, wird unter gleichen Bedingungen nicht nitriert.] — 2-Amino-3(?)-nitrobiphenylenoxyd, $C_{12}H_8O_3N_2$. Mit rauch. HCl in sd. A. Orangerote Nadeln mit grünem Reflex aus Toluol oder Nitrobenzol, F. 222°. H_2SO_4 -Lsg. hellgelb. Im Vakuum destillierbar. — 2,3(?)-Diaminobiphenylenoxyd, $C_{12}H_{10}ON_2$. Mit Sn u. konz. HCl über das Chlorhydrat. Blättchen aus A. oder Bzl., F. 166°. — Diphenylchinoxalinderiv., $C_{28}H_{16}ON_2$. Mit Benzil. Grünlichgelbe Nadeln aus Eg., F. 179°. — Diphenylenchinoxalinderiv., $C_{28}H_{14}ON_2$. Mit Phenanthrenchinon. Gelbe Nadelchen aus Eg. oder Toluol, F. 297°. H_2SO_4 -Lsg. blauviolett.

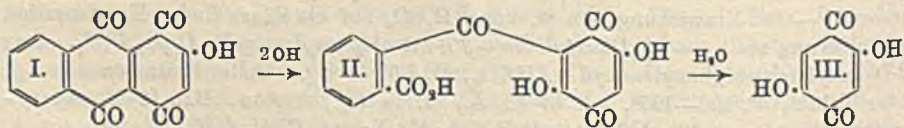
Gelindes Erwärmen von Biphenylenoxyd mit 1 Mol. CH_3COCl u. 1,5 Mol. $AlCl_3$ in CS_2 mit folgender fraktionierter Dest. des Rohprod. liefert außer reichlich 3-Acetylbiphenylenoxyd (Kp_{15} 210—212°) etwas Diacetylbiphenylenoxyd, $C_{18}H_{13}O_5$, Kp_{15} 250—260°, Nadeln aus A., F. 140°. — 3-Acetylnitrobiphenylenoxyd, $C_{14}H_9O_4N$.

Mit HNO_3 , D. 1,5, in w. Eg. Bräunliches Krystallmehl aus Eg., F. 105° . — *3-Äthylbiphenylenoxyd*, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}$. Durch Red. des Ketons nach CLEMMENSEN. Fl., Kp. 310° , stark lichtbrechend. — *3-Äthylnitrobiphenylenoxyd*, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$. Kp. $218-226^\circ$. Gelbe Nadeln aus PAe., F. 96° . — *Diacetylbiphenylenoxyddioxim*, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2$. Sandiges Pulver aus A., F. 250° (Zers.). — *Diacetyldiaminobiphenylenoxyd*. Aus dem Dioxim mit PCl_5 in Ä. Blättchen aus A., F. 258° . — *Diaminobiphenylenoxyd*, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{ON}_2$. Mit verd. HCl in A. über das Chlorhydrat. Nadeln, aus A. (blaue Fluorescenz), F. 213° . — *Diäthylbiphenylenoxyd*, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}$. Öl, Kp. $197-199^\circ$, Kp. 760 334° .

Biphenylenoxyd wird mit 3 Mol. Phthalsäureanhydrid u. 9 Mol. AlCl_3 in Nitrobenzol umgesetzt, erst bei Zimmertemp., dann 6 Stdn. bei 50° . Das Rohprod. gibt mit Soda zunächst über das Na-Salz (Nadeln) die *Biphenylenoxydphthaloylsäure*, Nadeln aus Xylol, F. $203-204^\circ$ (vgl. STRÜMMER, Monatshefte f. Chemie 28. 411; C. 1907. II. 817.) Das mit HCl gefällte Mutterlaugenprod. enthält hauptsächlich *Biphenylenoxyddiphthaloylsäure*, die nicht isoliert werden konnte. — *Phthaloylbiphenylenoxyd*, $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (IV.). Aus der Phthaloylsäure mit ZnCl_2 bei 260° . Grünlichgelbe Nadeln aus Nitrobenzol, F. 258° , meist unl. H_2SO_4 -Lsg. tiefrot. Hydrosulfitküpe tiefrot von geringem Färbevermögen. — *Phenylenoxyddihydroanthranol*, $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_2$. Aus IV. mit Zinkstaub u. NH_3 . Aus Lg. von Kp. ca. 90° (blaue Fluorescenz), hellgelbes Pulver, F. 169° . Die Mutterlauge liefert ein Nebenprod. von unbekannter Konst.: gelbe, grün fluoreszierende Blättchen aus Nitrobenzol, F. 311° . — *Diphthaloylbiphenylenoxyd*, $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{O}_6$ (V.). Aus der rohen Diphthaloylsäure mit ZnCl_2 . Grünlichgelbe Nadeln aus Nitrobenzol, F. 295° . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 2498 bis 2508. 1923. Göttingen.)

LINDENBAUM.

Roland Scholl und Peter Dahll, *Über die Einwirkung von Ferricyankalium auf Purpurin in alkalischer Lösung*. Es ist zwar bekannt, daß Purpurin in alkal. Lsg. von Luft oder K_3FeCy_6 leicht oxydiert wird, jedoch wurde außer Phthalsäure kein anderes Spaltprod. isoliert. Mit alkal. H_2O_2 bildet sich 3-Aceto-2-oxy-1,4-naphthochinon. Vf. haben gefunden, daß Purpurin von einer 2 At. O entsprechenden Menge K_3FeCy_6 in alkal. Lsg. nicht wie Alizarin (SCHOLL u. ZINKE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 51. 1419; C. 1919. I. 638) u. Chinizarin (SCHOLL, DAHLL u. HANSGIRG, S. 481) im hydroxylierten seitlichen Kern zu einem Oxynaphthochinonderiv., sondern im mittleren Kern aufgespalten wird unter B. von *2,5-Dioxy-1,4-benzochinon* (III.). Die Rk. führt zweifellos über das Dichinon I. u. die Säure II., die in Phthalsäure u. III. zerfällt:

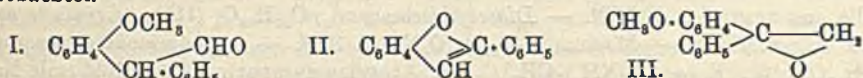


III. bildet außer der bekannten orangegelben Form (NIETZKI u. SCHMIDT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21. 2375) eine metastabile hellgelbe, nur in Ggw. von Eg. beständige Form. Wahrscheinlich liegt Dimorphie vor. — 1,5- u. 2,6-Dioxyanthrachinon werden ebensowenig wie die beiden Monoxyanthrachinone von alkal. K_3FeCy_6 oxydiert, wohl aber Hystazarin (qualitativ festgestellt), so daß die Annahme der Dichinone als primärer Oxydationsprodd. durchaus berechtigt ist.

Versuche. *2,5-Dioxy-1,4-benzochinon*, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4$ (III.). 1 Mol. gereinigtes Purpurin, in 3%ig. KOH gel., wird rasch mit 4 Mol. K_3FeCy_6 versetzt, die orangegelbe Lsg. mit konz. HCl angesäuert u. das Filtrat ausgeäthert. Aus viel Eg. hellgelbe Prismen oder rhomboedr. Tafeln, die beim Entfernen des Eg. an der Luft, sowie beim Benetzen mit W. oder Ä. in die stabilen orangegelben Nadeln übergehen. Letztere werden aus anderen Lösungsm. direkt erhalten. Sublimiert bei

110–150° in orangegelben Rhomboedern, F. 211° (Zers.), zl. in h. A., Aceton, Eg., W. Wird von sd. W. langsam zers. Verbraucht 2 Mol. NaOH gegen Phenolphthalein. Di-K-Salz, $C_6H_2O_4K_2$, orangefarbt. — *Dimethyläther*, $C_8H_8O_4$. Außer über das Ag-Salz leicht mit CH_3OH u. HCl erhältlich. Goldglänzende Prismen aus Eg., sublimiert bei ca. 200°, zers. sich bei 210–220°. Gibt mit alkal. Hydrosulfit *2,5-Dimethoxyhydrochinon*, F. 167°; H_2SO_4 -Lsg. grün. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 80–83. Dresden, Techn. Hochsch.) LINDENBAUM.

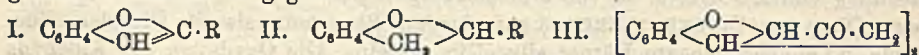
R. Stoermer und Fr. Fricke, *o-Methoxydiphenylacetaldehyd und seine Umwandlungen*. *o-Methoxydiphenylacetaldehyd* (I.), der aus Benzoylcarbinol, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2OH$ u. Mg-o-Bromanisol erhalten werden konnte, gab bei der Entalkylierung mit HBr-Eg. (150°) nicht das erwartete 2-Phenylcumaron, sondern *1-Phenylcumaron* (II.). Nach den früher von FRITSCHE beim *as-Diphenylmonochloräthylen* gemachten Erfahrungen entstehen als Zwischenprodd. wohl auch hier, allerdings nicht faßbare, Tolanderivv. Auch das daraufhin untersuchte *o-Methoxydiphenylchloräthylen*, $(C_6H_5)_2(CH_2O \cdot C_6H_4)C : CHCl$, lieferte mit $NaOC_2H_5$ in A. (200°), offenbar über das auch hier nicht isolierbare *o-Oxytolan*, $HO \cdot C_6H_4 \cdot C : C \cdot C_6H_5$, sofort *1-Phenylcumaron*. Ein dabei in kleiner Menge entstehendes Nebenprod. dürfte *o-Oxydiphenylvinyläthyläther* sein. Mit alkoh. KOH (200°) tritt keine Entalkylierung, sondern Abspaltung von $HCOOH$ u. B. von *o-Methoxydiphenylmethan*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, ein. Diese von ZINCKE u. BREUER aufgefundene Rk. scheint also für Diarylacetaldehyde u. ähnlich gebaute Körper allgemein zu sein. Die Oxydation des Aldehyds zu *o-Methoxydiphenyllessigsäure* gelang nur mit $KMnO_4$ in Aceton bei Ggw. von K_2CO_3 , die Red. zu *o-Methoxydiphenyläthylalkohol* mit Al-Amalgam in Ä. Letzterer liefert mit HBr-Eg. (150°), allerdings unter starker Verharzung, *2-Phenylcumaron*. Bei der Gewinnung des Aldehyds aus dem *o-Methoxydiphenyläthylenglykol* entsteht auch *o-Methoxydiphenyläthylenoxyd* (III.). Ein bimolekulares Oxyd wurde nicht beobachtet.



Versuche. *o-Methoxydiphenyläthylenglykol*, $C_{18}H_{16}O_3 = (C_6H_5)_2(CH_2O \cdot C_6H_4)C(OH) \cdot CH_2OH$. Krystalle aus W., F. 96°. Liefert beim Erhitzen mit Bisulfidlauge *o-Methoxydiphenylacetaldehyd*, $C_{15}H_{14}O_2$ (I.). Angenehm riechendes zähes Öl. Kp.₁₆ 198°. — *Semicarbazon*, $C_{18}H_{17}O_4N_3$. Krystalle aus verd. A., F. 175°. Oxim u. Phenylhydrazon konnten nicht erhalten werden. — *1-Phenylcumaron* (II.), Kp.₁₀ ca. 200°. Krystalle aus verd. A., F. 120°. — *o-Methoxydiphenylmonochloräthylen*, $C_{18}H_{18}OCl = (C_6H_5)_2(CH_2O \cdot C_6H_4)C : CHCl$. Aus dem Aldehyd mit PCl_5 in CCl_4 . Kp.₁₁ 190°. — *o-Oxydiphenylvinyläthyläther*, $(C_6H_5)_2(HO \cdot C_6H_4)C : CH \cdot OC_2H_5$ (?). Kompakte Körner, F. 114°. — *o-Methoxydiphenylmethan*, $C_{14}H_{14}O$. Nadeln aus verd. A., F. 30°. — Gibt mit HBr-Eg. *o-Oxydiphenylmethan*, $C_{13}H_{12}O$. Kp.₁₈ 175°, F. 15°. *Phenylurethan*, $C_{20}H_{17}O_3N$. Krystalle aus Bzl., F. 115°. — *o-Methoxydiphenyllessigsäure*, $C_{16}H_{14}O_3$. Krystalle aus Ä. oder Lg., F. 125°. — *o-Methoxydiphenyläthylalkohol*, $C_{16}H_{18}O_2$. Zähes Öl, Kp.₁₀ 220°. — *Phenylurethan*, $C_{22}H_{21}O_3N$. Krystalle aus Lg., F. 107°. — *Benzoesäure*, $C_{22}H_{20}O_3$. Krystalle aus verd. A., F. 98°. — *2-Phenylcumaron*, F. 39°. — *o-Methoxydiphenyläthylenoxyd* (III.). Krystalle aus verd. A. oder Eg., F. 89–90°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 23–29. Rostock, Univ.) POSNER.

R. Stoermer, G. W. Chydenius und E. Schinn, *Die Reduktionsprodukte der 1-Acylcumarone*. Zur Prüfung der Frage, ob sich beim Oxy- oder Methoxyphenylbuten eine Verschiebung der Doppelbindung im Sinne der Umlagerung der Allyl- in Propenylderivv. herbeiführen läßt, haben Vff. das Ausgangsmaterial auf Grund einer früheren Beobachtung (STOERMER u. SCHÄFFER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 2871; C. 1903. II. 832) gewonnen. Danach entsteht bei der Red. von *1-Acetyl-*

cumaron (I., R = CO·CH₃) mit Na u. A. *o*-Oxyphenylbutanol-3, HO·C₆H₄·CH₂·CH₂·CH(OH)·CH₃, das nach der Methylierung mit ZnCl₂ (150°) *o*-Methoxy-β-butenylbenzol, CH₃O·C₆H₄·CH₂·CH:CH·CH₃, lieferte. Aus dieser Verb. konnte durch Erhitzen mit Kalikalk ein *o*-Methoxy-α-butenylbenzol, CH₃O·C₆H₄·CH:CH·CH₂·CH₃ erhalten werden, das von ersterem in D. u. Brechungsindex deutlich verschieden war. Entgegen dem Befund von v. BRAUN u. SCHIRMACHER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 543; C. 1923. I. 954) findet also auch in der viergliedrigen Seitenkette eine Verlagerung der Doppelbindung statt. Bei der Red. des 1-Acetylcumarons mit Na-Amalgam in schwach saurer alkoh. Lsg. entsteht 1-Acetylcumaron (II., R = CO·CH₃) neben Cumaranyl-methylcarbinol [II., R = CH(OH)·CH₃] u. kleinen Mengen des bimolekularen Diketons III. Eine reduktive Aufspaltung des Acetylcumarons zu *o*-Oxyphenylbutanol gelang nicht. Die Red. des 1-Benzoylcumarons (I., R = CO·C₆H₅) verlief wesentlich anders. Mit Na u. A. entsteht als Hauptprod. 1-Benzylcumaron (I., R = CH₂·C₆H₅) u. die B. von *o*-Oxyphenäthylphenylcarbinol, HO·C₆H₄·CH₂·CH₂·CH(OH)·C₆H₅, tritt ganz in den Hintergrund. Cumaranylphenylcarbinol [II., R = CH(OH)·C₆H₅] konnte gar nicht erhalten werden, auch nicht durch Red. des mit Na-Amalgam entstehenden Cumaronylphenylcarbinols [I., R = CH(OH)·C₆H₅]. Der Furanring setzt hier allen Aufspaltungsvers. großen Widerstand entgegen.



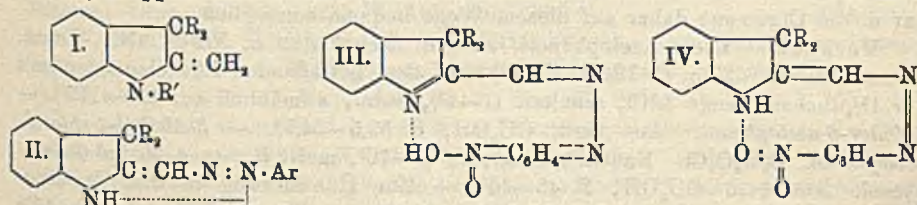
Versuche. 1-Acetylcumaron (I., R = CO·CH₃). Aus Salicylaldehyd u. Chloraceton, Kp₁₁ 136°, F. 76°. — Phenylhydrazon, C₁₅H₁₄ON₂. Gelbliche Krystalle aus A., F. 153–154°, ll. in Bzl. — Semicarbazon, C₁₁H₁₁O₂N₃. — 1-Acetylcumaron, C₁₀H₁₀O₂ (II., R = CO·CH₃). Kp₁₂ 132–133°, ll. in den gewöbnl. Lösungsmm. — Oxim, Krystalle aus Chlf.-Pae. oder W., F. 111–112°. — Phenylhydrazon, gelbe Blättchen aus verd. A., F. 113°. Nicht haltbar. — Semicarbazon, C₁₁H₁₁O₂N₃. Krystalle aus verd. A., F. 192°. — Diacetylbiscumaron, C₂₀H₁₈O₄ (III.). Krystalle aus verd. A., F. 183°. — Monoxim, C₂₀H₁₈O₄N, F. 177°. — 1-α-Aminoäthylcumaron, C₁₀H₁₁ON [II., R = CH(NH₂)·CH₃]. Aus Acetylcumaronoxim durch Red. mit Na-Amalgam, Kp₁₂ 153°. Hydrochlorid, C₁₀H₁₃ON, HCl. Blättchen aus A.-Ä., F. 117 bis 118°. Pikrat, C₁₈H₁₆O₆N₄. Gelbe Blättchen, F. 209° (Schäumen, Schwärzung). — *o*-Oxyphenylbutanol-3. Nadeln aus Chlf.-Lg., F. 66–67°. Prismen aus Bzl.-Lg. Liefert mit Br in Chlf. ein Brom-*o*-oxyphenylbutanol, C₁₀H₁₈O₂Br. Nadeln aus CS₂, F. 94–95°. — *o*-Methoxyphenylbutanol-3, C₁₁H₁₄O₂. Mit CH₃J u. KOH, Kp₁₂ 143°. — *o*-Methoxy-β-butenylbenzol, C₁₁H₁₄O. Kp₁₂ 104–106°, D.¹⁹₄ 0,9721, n_D¹⁹ = 1,5255. — *o*-Methoxy-α-butenylbenzol. Kp₁₂ 106–108, D.¹⁸₄ 0,9819, n_D¹⁸ = 1,5346. — 1-Isopropenylcumaron, C₁₁H₁₂O [II., R = C(CH₃)·CH₃]. Aus Acetylcumaron u. CH₃MgJ. K₁₃ 106–108°, nicht haltbar.

1-Benzoylcumaron (I., R = CO·C₆H₅). Aus Salicylaldehyd u. Bromacetophenon. Prismen, F. 90–91°. — Semicarbazon, C₁₈H₁₅O₂N₃. Krystalle aus Toluol + Pae., F. 137°. — 1-Benzylcumaron, C₁₅H₁₄O (II., R = CH₂·C₆H₅), Kp₁₅ 185°. Krystalle aus A. + Ä., F. 26°. — *o*-Oxyphenäthylphenylcarbinol, C₁₅H₁₆O₂, Kp₁₅ 210°. Nadeln aus Toluol, F. 94°. Geht aus alkal. Lsg. in Ä. über. — Monophenylurethan, C₂₂H₂₁O₃N. Krystalle aus Toluol, F. 124°, l. in NaOH, unl. in Pae. — Diphenylurethan, C₂₀H₂₀O₂N₂, l. in Pae., F. 52°. — Cumaronylphenylcarbinol, C₁₅H₁₄O₂ [I., R = CH(OH)·C₆H₅]. Krystalle aus A., F. 76°. — Phenylurethan, C₂₂H₂₁O₃N. Krystalle aus Toluol + Pae., F. 126°. — 1-Benzoylcumaronoxim, C₁₅H₁₁O₂N. Krystalle aus 50%ig. A., F. 132°. Liefert mit Na-Amalgam in schwach essigsauerm A. Cumaronylphenylaminomethan, C₁₅H₁₈ON (I., R = CH(NH₂)·C₆H₅), Kp₁₁ 200°. — Hydrochlorid, C₁₅H₁₅ON, HCl. Krystalle aus verd. A., F. 210°. — 1-Benzylcumaron, C₁₅H₁₄O (I., R = CH₂·C₆H₅). Aus dem Hydrazon des Benzoylcumarons mit

C_2H_5ONa u. A. (230°). Kp_{15} 180—185°. Aus Cumaronylphenylcarbinol beim Behandeln mit $SOCl_2$ u. dann mit Zn u. Eg. entsteht nicht die gleiche Verb., sondern ein bimolekulares Prod., vielleicht *1,1'-Dibenzyl-2,2'-biscumaran*, $C_{20}H_{28}O_2$. Krystalle aus Amylalkohol, F. 98°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 72—80. Rostock, Univ.)

POBNER.

W. König und Joh. Müller, *Beiträge zum Mechanismus der Diazokupplungsreaktion*. IV. Über Azofarbstoffe aus Trialkyl- α -methylenindolinen. (III. vgl. KÖNIG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1543; C. 1923. III, 558.) Auch die *N*- β -Trialkyl- α -methylenindoline (I) kuppeln mit Diazoverbb. zu Azofarbstoffen, die besser krystallisieren als die analogen Chinolinderivv. So konnte mit Sicherheit bestätigt werden, daß während des Kupplungsvorganges das Alkyl (R') vom N der Methylenbase in Form von Alkohol abgetrennt wird. Die Farbstoffe haben also die allgemeine Formel II. Eine chromophore NO_2 - oder $CH_3 \cdot CO$ -Gruppe in der p-Stellung der Diazokomponente bedingt in gewissen Lösungsm. beträchtliche Farbvertiefung u. eine Umkehr der gewöhnlichen Halochromie gegenüber Säuren, d. h. Einw. von Alkalien auf die Farbsalze bewirkt positive Farbänderung, eine „Basochromie“, wie dies durch die Formeln III. oder IV. ausgedrückt wird. Vf. schlagen vor, die Halochromie von Pseudobasen oder deren Anhydroverb. gegenüber Säuren als Oniumhalochromie, die bei der Salzbildung von Pseudosäuren mit Alkalien in Erscheinung tretende, mit Zunahme der Persistenz der betreffenden Hauptabsorptionsbande verknüpfte positive Farbverschiebung als Acihalochromie zu bezeichnen. In der Verb. IV. überlagern sich sozusagen Onium- u. Acihalochromie. Natürlich kann man diese „basochromen“ Verb. auch als eine Art innerer Chinhydrone auffassen. — Läßt man, anstatt auf die Fischersche Base (I, R u. R' = CH_3) Diazoverbb. auf das *N*- β -Triäthyl- α -methylenindolin (I, R u. R' = C_2H_5) einwirken, so zeigt sich beträchtliche Verzögerung der Farbstoffbildung. *N*-Äthyl- α -methyl- β , β -dimethylindolin (I, R = CH_3 , R' = C_2H_5) kuppelt glatt, *N*-Methyl- α -methyl- β , β -diäthylindolin (I, R = C_2H_5 , R' = CH_3) dagegen langsam u. schlecht. Von Einfluß auf die Rk. ist also nicht die Natur der am N stehenden Alkylgruppe, sondern die β -ständigen C_2H_5 -Gruppen des Indolinringes üben im Gegensatz zu den CH_3 -Gruppen einen stark hemmenden Einfluß auf die B. der Azofarbstoffe aus.

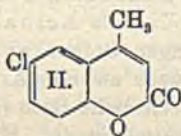
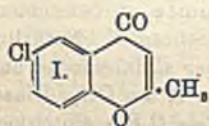


Versuche. *1,2,3,3-Tetramethylindoleniniumbromid*. Gelbe Krystalle. F. 252° (Zers.) — *Perchlorat*, $C_{12}H_{16}O_4NCl$. Nadeln aus W. F. 192° (Zers.). — *1,3,3-Triäthyl-2-methylindoleniniumchlorid*, $C_{15}H_{22}NCl$. Nadeln. F. 131°. — *Pikrat*, $C_{21}H_{24}O_7N_4$. Gelbe Nadeln. F. 180°. — *1,2-Dimethyl-3,3-diäthylindoleniniumpikrat*. Dunkelgelbe Nadeln. F. 167°. Die mineralsauren Salze sind äußerst hygroskop. — *1-Äthyl-2,3,3-trimethylindoleniniumjodid*, $C_{18}H_{20}NJ$. Krystalle. — *Perchlorat*, $C_{18}H_{20}O_4NCl$. Nadeln. F. 197° (Zers.). — *2-Benzolazomethylen-3,3-dimethylindolin* (II, R = CH_3). Aus Tetramethylindoleniniumbromid, $NaOH$ u. $C_6H_5N_2Cl$. — *Hydrochlorid*, $C_{17}H_{18}N_2Cl$. Krystalle aus Eg. + HCl . F. 186° (Zers.), ll. in W., färbt tannierte Baumwolle gelborange. Absorptionsmaximum ca. 465 μ . Die Farbbase wurde nicht rein erhalten. Absorptionsmaximum ca. 435 μ . — *2,4'-Nitrobenzolazomethylen-3,3-dimethylindolin* (III. oder IV., R = CH_3). Aus 1,2,3,3-Tetramethyl- oder 1-Äthyl-2,3,3-trimethylindoleniniumsalz u. diazotiertem p-Nitranilin. — *Farbbase* $C_{17}H_{16}O_4N_4$.

Rotbraune, stahlgrau schimmernde Blättchen aus CH_3OH . F. 168° , blutrot l. in A., Aceton, Chlf., Nitrobenzol, orange in Ä., Bzl., CCl_4 . — *Hydrochlorid*, $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_4\text{Cl}$. Bräunlichrote Nadeln aus Eg. Zers. bei 286° . Gelb l. in W. u. A., färbt tannierte Baumwolle orangegelb. Absorptionsmaximum in Eg. $469 \mu\mu$. Tiefrot l. in konz. H_2SO_4 u. HClO_4 . — *Hydrobromid*, $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_4\text{Br}$. Bräunlichrote Nadeln aus Eg. Zers. bei 250° . — *Acetat*, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_4$. Blättchen. — *2,4'-Nitro-2'-methoxybenzolzomethylen-3,3-dimethylindolin*, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{N}_4$. Mit diazotiertem p-Nitro-o-anisidin. Rotviolette, stahlblau glänzende Nadeln aus $75\%_0$ ig. A. F. 211° . — *Hydrochlorid*, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{N}_4\text{Cl} + \text{CH}_3\text{COOH}$. Krystalle mit 1 Mol. Eg. aus Eg. F. 128° , wird wieder fest u. verkohlt bei ca. 290° . Absorptionsmaximum in Eg. bei ca. $484 \mu\mu$. — *2,4'-Nitrobenzolzomethylen-3,3-diäthylindolin*. Rote Flocken. Tiefrot l. in A. u. Chlf. — *Hydrochlorid*, $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{N}_4\text{Cl}$. Braungelbe Nadeln aus Eg. F. 280° (Zers.). Absorptionsmaximum in Eg. bei $472 \mu\mu$. — *2,4'-Acetylbenzolzomethylen-3,3-dimethylindolin*, $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{ON}_4$. Rote Nadeln aus A. F. 191° . Tieforange l. in A. u. Chlf. — *Hydrobromid*, $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{ON}_4\text{Br}$. Rotbraune Nadeln, F. 264° , orangegelb l. in W. Absorptionsmaximum in A. $455\text{--}457 \mu\mu$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 144—49. Dresden, Techn. Hochsch.)

POSNER.

Georg Wittig, *Über einfache Chromon- und Cumarinsynthesen*. Aus p-Chlor-o-acetophenol entsteht mit Acetanhydrid u. Na-Acetat nicht die Acetylverb., sondern ein Gemisch von 2-Methyl-6-chlorchromon (I.) u. 4-Methyl-6-chlorcumarin (II.). Diese Rk., die in der Gruppe der o-Oxyketone bisher nur am Resacetophenon beobachtet worden ist (vgl. v. KOSTANECKI u. ROZYCKI, Ber. Dtsch. Chem. Ges.



34. 102; C. 1901. I. 521), scheint allgemeinerer Anwendbarkeit fähig zu sein, wie Vf. an zwei weiteren Beispielen zeigt. — Ferner hat Vf. die bekannte v. Kostaneckische Chromonsynthese — Kondensation von o-Acetophenolmethyläthern mit Essigester u. Na u. Behandlung der gebildeten Diketone mit HJ — insofern vereinfacht, als er von den o-Acetophenolen selbst ausgeht. Die Ausbeuten sind recht gut u. die Chromone daher auf diesem Wege bequem zugänglich.

Versuche. Die o-Acetophenole werden nach FRIES u. FINCK (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4271; C. 1909. I. 377) aus den betreffenden Phenolacetaten mit der $1\frac{1}{2}$ -fachen Menge AlCl_3 erhalten (1— $1\frac{1}{2}$ Stdn., allmählich auf $110\text{--}115^\circ$). — *4-Chlor-6-acetophenol*. Aus verd. CH_3OH , F. $53,5\text{--}54,5^\circ$. — *3-Methyl-4-chlor-6-acetophenol*, $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2\text{Cl}$. Nadeln aus A., F. $69\text{--}70^\circ$, meist ll. — *4-Methyl-6-acetophenol*. Aus verd. CH_3OH , F. $45\text{--}46^\circ$. — Zur Überführung in das Chromon-Cumarin Gemisch wird mit Acetanhydrid u. Na-Acetat längere Zeit auf $160\text{--}170^\circ$ erhitzt. Das, falls nötig, durch Dampfdest. oder Ausziehen mit verd. Essigsäure vorgereinigte Prod. wird mit k. $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ -Lsg. behandelt u. so unter Öffnung der Pyronringe in ein Gemisch von Oxydiketon u. Cumarinsäure übergeführt. Beim Fällen mit Essigsäure anhydriert sich letztere wieder zum Cumarin, so daß das Diketon mit k. verd. NaOH ausgezogen werden kann. Das nicht immer rein erhaltliche Diketon wird in sd. Essigsäure mit wenig Mineralsäure leicht zum Chromon kondensiert. Kocht man jedoch das Chromon-Cumarin Gemisch mit verd. NaOH, so wird das Chromon in bekannter Weise zur entsprechenden Salicylsäure abgebaut, die mit Soda extrahiert wird. — 1. Aus 4-Chlor-6-acetophenol: *4-Methyl-6-chlorcumarin*, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl}$ (II.). Nadeln, F. $186\text{--}187^\circ$. Wird von sd. $30\%_0$ ig. KOH in β -Methyl-5-chlorcumarinsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_4\text{Cl}$, übergeführt; aus W., F. 156° (Zers.). — *2-Methyl-6-chlorchromon*, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl}$ (I.). Nadeln aus Essigsäure, F. $115\text{--}116^\circ$, ll. außer in PAe., W. Die H_2SO_4 -Lsg. fluoresciert schwach. — *5-Chlorsalicylsäure*,

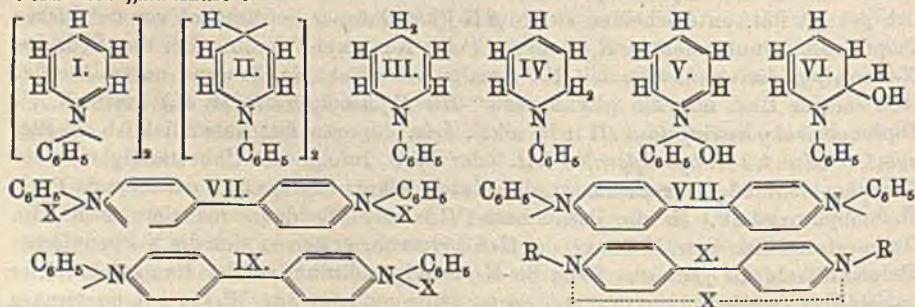
$C_7H_6O_2Cl$. Nadeln aus W., F. 173—174°. Mit $FeCl_3$ violett. — 2. Aus 3-Methyl-4-chlor-6-acetophenol: 4,7-Dimethyl-6-chlorcumarin, $C_{11}H_8O_2Cl$. Nadeln aus A., F. 206—207°, meist wl. — 3-Methyl-4-chlor-6-acetylacetophenol, $C_{11}H_{10}O_2Cl$. Gelbliche Blättchen aus verd. A., F. 115,5—116,5°, ll. außer in PAe. — 2,7-Dimethyl-6-chlorchromon, $C_{11}H_8O_2Cl$. Nadeln aus Essigsäure, F. 144,5—145,5°, l. außer in PAe. — 4-Methyl-5-chlorsalicylsäure. Blättchen aus verd. A., F. 203—204°. Mit $FeCl_3$ violett. — 3. Aus 4-Methyl-6-acetophenol: 4,6-Dimethylcumarin. Gelbliche Nadeln aus CH_3OH , F. 147,5—148°. — 2,6-Dimethylchromon. Nadeln aus Essigsäure, dann Schwerbzn., F. 99,5—100°. — 5-Methylsalicylsäure. Spieße aus W., F. 148,5—149°.

2-Methyl-6-chlorchromon wurde nach v. KOSTANECKIS Verf. wie folgt synthetisiert: 4-Chlor-6-acetophenolmethyläther, $C_9H_8O_2Cl$. Aus p-Chlorphenolmethyläther, CH_3COCl u. $AlCl_3$ in CS_2 . Nadeln aus PAe., F. 29—30°. — 4-Chlor-6-acetylacetophenolmethyläther, $C_{11}H_{10}O_2Cl$. Aus dem vorigen mit Essigester u. Na. Gelbliche Prismen aus verd. CH_3OH , F. 76,5—77,5°, meist ll. außer in PAe. Es liefert mit sd. konz. HJ (2 Stdn.) das obige Chromon. — Nach dem vereinfachten Verf. wird 4-Chlor-6-acetophenol selbst mit Essigester u. Na kondensiert u. das rohe Diketon mit Essigsäure u. etwas H_2SO_4 gekocht. — Das reine 4-Chlor-6-acetylacetophenol, $C_9H_8O_2Cl$, bildet sich aus dem Chromon mit k. C_2H_5ONa -Lsg. (12 Stdn.) Gelbliche Blättchen aus verd. A., F. 100—111°, wl. in PAe. Mit $FeCl_3$ in Aceton violett. — 2,7-Dimethyl-6-chlorchromon entsteht analog aus 3-Methyl-4-chlor-6-acetophenol. Das Diketon wurde hier nicht rein dargestellt. — 4-Methyl-6-acetylacetophenol. Ebenso aus 4-Methyl-6-acetophenol. Aus Schwerbzn., F. 94,5—96°, ll. außer in PAe., Bzn. Daraus wird das 2,6-Dimethylchromon gewonnen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 88—95. Marburg, Chem. Inst.) LINDENBAUM.

Marcel Delépine, *Untersuchungen über einige Dipyridinderivate des Iridiums*. II. Teil. (I. vgl. Ann. de Chimie [9] 19. 5; C. 1923. III. 1277.) Die Mitteilung enthält im wesentlichen eine Zusammenfassung schon in Mitt. I angegebener früherer Veröffentlichungen. Im besonderen wird die räumliche Struktur der komplexen Iridiumderiv. u. ihre wechselseitige Umwandlungsfähigkeit besprochen; es ergibt sich, daß sämtliche Deriv. im Rahmen der Wernerschen Theorie gedeutet werden können. (Ann. de Chimie [9] 19. 145—79. 1923.) SIELISCH.

E. Weitz, Th. König und L. v. Wistinghausen, *Über freie Ammoniumradikale. V. Vergleich von N,N'-Dibenzyl- und N,N'-Diphenyl- γ,γ' -dipyridinium*. (IV. vgl. WEITZ u. KÖNIG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2864; C. 1923. I. 250.) Wie sich gezeigt hat, unterscheiden sich die N-Phenylkörper beträchtlich von den bisher hauptsächlich untersuchten N-Benzyl- (oder N-Alkyl-) Verb. Bei der Red. des N-Phenylpyridiniumchlorids mit Na-Amalgam entsteht in dauernd neutraler oder eben saurer Lsg. nur die „Leukoverb.“ Bis-N-phenylpyridinium (I) bzw. N,N'-Diphenyltetrahydrodipyridyl (II); in alkal. Lsg. dagegen fast ausschließlich N-Phenyl-(1,4- oder 1,2-)dihydropyridin (III. oder IV.). Infolge der Unbeständigkeit aller Phenylammoniumhydroxyde lagert sich das in alkal. Lsg. primär entstehende Pyridiniumhydroxyd (V.) in die Pseudobase (VI.) um, die dann reduziert wird. Im Gegensatz zu den betr. N-Benzyl- u. N-Alkylverb. erweisen sich die N-Phenylpyridiniumradikale als „edler“. Beim Bis-N-phenylpyridinium ist der Radikalcharakter entschieden weniger ausgeprägt. So ist seine reduzierende Wrkg. auf quaternäre Dipyridiniumsalze (Auftreten der dunklen „Radikalfärbung“) viel schwächer. Mit Halogenen, $O_3 + CO_2$, sowie $NO + CO_2$ reagiert es wie die anderen Leukoverb. leicht unter B. von N-Phenylpyridiniumsalzen, daneben entstehen aber hier in allen Fällen auch N,N'-Diphenyl- γ,γ' -dipyridiniumsalze (VII., z. B. X = J). In Bzl. oder Pyridin bei Ggw. von CH_3OH u. beschränktem Luftzutritt wird die Leukoverb. in das rote Krystalle bildende Radikal N,N'-Diphenyl- γ,γ' -dipyridinium

(VIII.) übergeführt, das weniger luftempfindlich ist als das betr. Benzylprod. Die gelbgrüne Lsg. in h. A. wird beim Erkalten u. Luftzutritt von oben her dunkelgrün u. schließlich durch völlige Oxydation wieder entfärbt. (Die Lsg. in Bzl. ist nicht mehr luftempfindlich; in anderen Lsgg. verläuft die Oxydation nur langsamer) Auch Jod bewirkt Dunkelgrünfärbung u. schließlich B. des roten Dijodids (VII., X = J). Ebenso tritt die Grünfärbung bei der Red. des Dijodids u. bei Zusatz dieses Dijodids zu den gelben Radikallsgg. auf. Vff. fassen diese grüne Zwischenverb. als *Halbradikal* (IX., X = J) auf u. bezeichnen es als *Subjodid*. Die Grünfärbung der freien Radikallsgg. an der Luft beruht offenbar auf der B. eines zersetzlichen *Hydroxyduls* (IX., X = OH). Bei der Einw. von O₂ (oder NO) + CO₂ entsteht ein analoges *Subbicarbonat* (IX., X = CO₂H). Dieselben Verhältnisse finden sich nun in etwas verdunkelter Form beim *N,N'-Dibenzyl-γ,γ'-dipyridinium* wieder. Das Radikal bildet braunrote Krystalle, die sich jedoch mit dunkelblauer Farbe lösen. Die dunkelblaue Farbe wird durch einen geringen Gehalt an halboxydiertem Prod. (analog IX.), wahrscheinlich Hydroxydul, verursacht, das dann beim Kochen ähnlich, aber langsamer als in der Phenylreihe zerstört wird. Auch in den durch Zers. des Dibenzylidipyridiniumdihydroxyds entstehenden blauen Lsgg ist offenbar nicht freies Radikal, sondern Hydroxydul enthalten. Das Hydroxydul läßt sich nicht isolieren, wohl aber die Subhalogenide, die tief violett sind. Bei diesen Halbradikalen macht die Red. der Dihalogenide durch Metalle in organ. Medien im allgemeinen halt. Nur mit Na in sd. A. entstehen gelbbraune Lsgg., die anscheinend das freie Radikal enthalten. Aus wss. Lsgg. der Dihalogenide wird dagegen schon durch Zn oder Mg das freie Radikal abgeschieden. Auch das bei der Gewinnung der blauen Lsgg. aus den Leukoverbb. beobachtete gelbbraune Zwischenprod. ist offenbar das freie Radikal. Die intensive Farbe der Halbradikale spricht für deren Chinhydoncharakter, wird aber nach Ansicht der Vff. von ihrer intramolekularen Chinhydonformel (X.) ebenso gut erklärt wie von den von EMMERT u. von DIMROTH vorgeschlagenen Formeln. Ein chem. Argument gegen die Ammoniumformel u. für die Chinonformel der „Dipyridiniumradikale“ ist nicht mehr vorhanden. Übrigens sind die beiden Symbole Radical u. Chinon als einander recht nahestehende, valenz-tautomere Zustände desselben Strukturgebildes anzusehen, zwischen denen kontinuierlich Übergänge bestehen. Die „unedleren“ Radikale dürften mehr ammoniumartig, die „edleren“ mehr chinonartig aufzufassen sein. Ebenso erklärt sich der Einfluß des Lösungsm. auf das Verh. der „Radikale“.



Versuche. (Bearbeitet von Th. König, z. T. mit Kurt Fischer.) *N,N'-Dibenzylidipyridinium*. Nachträge über B. u. Verh. — *N,N'-Dibenzyl-γ,γ'-dipyridiniumsubjodid*, C₂₂H₂₂N₂J (analog IX.). Aus Radikal u. Dijodid in CH₂OH. Grünschimmernde Tafeln, F. ca. 190°. Lsg. in w. W. blau, in k. W. violett. — *N,N'-Dibenzyl-γ,γ'-dipyridiniumsubchlorid*, C₂₂H₂₂N₂Cl. Schwarzwiolette, metallglänzende, rhomboederartige Krystalle, F. ca. 190° bei schnellem Erhitzen.

(Bearbeitet von L. v. Wistinghausen.) *N*-Phenylpyridiniumchlorid. Aus dem sogen. „Pyridinfarbstoff“ von ZINCKE durch Kochen mit konz. HCl und A. Krystalle aus A. + Aceton + Ä., F. 105°. — *Perchlorat*. Nadeln aus W., F. 221°. — Das Chlorid liefert bei der Red. mit Na-Amalgam *Bis-N*-phenylpyridinium (I. Blättrige Krystalle aus Aceton + W., F. 136°, Zers. Über 100° Dunkel-färbung) u. *N*-Phenylidihydropyridin, C₁₁H₁₁N (III. oder IV.). Schuppen aus sehr verd. Aceton, F. 49–50°. Zers. an der Luft, ll. in A., sl. in Aceton, Ä., Chlf., Bzl. Purpurrot l. in konz. HNO₃. Liefert mit J in Chlf. Phenylpyridiniumjodid. Das *Bis-N*-phenylpyridinium ist haltbar, wl. in A., zwl. in Aceton (1:100 bei 15°) u. Ä., ll. in Bzl. u. Chlf. Von Eg. u. anderen Säuren zers., bordeauxrot bis stimpf-violett l. in konz. HNO₃. Liefert mit J in Chlf. unter vorübergehender B. von Diphenyldipyridiniumjodür folgende beiden Verb.: *N*-Phenylpyridiniumjodid, C₁₁H₁₀NJ. Prismen aus W. Blättchen aus A. + Ä., F. 210°, über 100° Bräunung. — *N,N'*-Diphenyl- γ,γ' -dipyridiniumjodid, C₂₂H₁₈N₂J₂ + H₂O. Orangefarbige Nadeln oder rote Prismen aus W., F. 360°, vorher Dunkelfärbung. Wird über H₂SO₄ dunkelrot, an der Luft dann wieder zinnoberrot. — *Perchlorat*, F. 311°. — *Psikrat*. Krystalle aus verd. A., F. 244°. — *Perjodid*. Bronzeglänzende Blättchen. — *N,N'*-Diphenyl- γ,γ' -dipyridinium, C₂₂H₁₈N₂ (VIII.). Rhomben- oder wetzsteinförmige rote Krystalle mit blauem Glanz, wl. in den meisten Lösungsm., über 180° Zers., an der Luft nicht haltbar. — *Subjodid*, C₁₂H₁₈N₂J (IX., X = J). Stahlblauglänzende Prismen, F. 318–319°, unl. in Ä., Bzl. u. k. W., grün l. in A., Chlf., Eg., einige Zeit haltbar. — *Subbicarbonat*, C₂₂H₁₈N₂·CO₃H (+ 2H₂O?) (IX., X = CO₃H). Violette Prismen, beim Erhitzen Zers., an der Luft nicht haltbar. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 153–75. Halle, Univ.)

POSNER.

Heinrich Biltz und Kurt Sedlatschek, *Äthylierte Harnsäuren*. Vff. erhielten durch Einw. von Diäthylsulfat oder C₂H₅Br auf harnsaurer Pb oder Harnsäuredikaliumsalz 3,7,9-Triäthylharnsäure, die mit der von DRYGIN durch C₂H₅J erhaltenen Säure ident. war u. deren Konst. durch Oxydation zu Äthylalloxan u. Diäthylalloxantin u. Überführung dieser letzteren Verb. in 1-Äthylviokursäure sichergestellt werden konnte. Vff. bestätigen die Angabe DRYGINS, daß 3,7,9-Triäthylharnsäure durch w. HCl ein Äthyl verliert, u. erkannten die entstandene Verb. als 3,7-Diäthylharnsäure, da sie durch Oxydation zu Äthylalloxan, durch konz. HCl bei 170° im Einschmelzrohr zu Äthylaminoessigsäure aufgespalten wird. Die Charakterisierung der letzteren erfolgte durch Überführung in 1-Äthylhydantoin. 3,7,9-Triäthylharnsäure ging durch Diazomethan in 1-Methyltriäthylharnsäure über, aus der bei Einw. von konz. HCl 1-Methyl-3,7-diäthylharnsäure entstand. Dementsprechend lieferte Diazoäthan 1,3,7,9-Tetraäthylharnsäure, aus der analog 1,3,7-Triäthylharnsäure dargestellt werden konnte. Die Tetraalkylverb. sind N-Alkylharnsäuren, die ohne vorherige B. von Alkoxyverb. entstehen, doch geht dem Austritt des Äthyls in Stellung 9 nach Ansicht der Vff. wahrscheinlich eine Isomerisierung zur 8-Äthoxyverb. voraus.

Versuche. 3,7,9-Triäthylharnsäure, C₁₁H₁₆O₃N₄, im Einschmelzrohr bei 110° 10–12 Stdn., aus W. + wenig HCl Nadelchen, F. 204°, sublimierbar, wl. in k., etw. mehr in sd. W. (80–90 Teile), sl. in konz. HCl, A., Ä., Chlf. u. CCl₄, mäßig l. in wss. NH₃, beim Kochen tritt hydrolyt. Spaltung des Ammoniumsalzes ein. Geht durch konz. HCl u. KClO₃ bei höchstens 40–45° in 1,3-Diäthylalloxantin, C₁₁H₁₄O₃N₄·H₂O, über, aus wenig W. glasglänzende Krystalle, F. 209° unter Rotfärbung, ll. in h. W. u. verd. A., swl. in mäßig w. W. u. A. Gibt mit Barytw. einen flockigen, veilchenblauen Nd., mit FeSO₄ u. NH₃ Indigblaufärbung. Reagiert schwach sauer. Wird in wss. Lsg. durch konz. HNO₃ zu 1-Äthylalloxan, C₈H₈O₄N₂·H₂O, oxydiert, aus wenig W. Nadeln, F. 103° (Zers.), ll. in W., CH₃OH, A., w. Ä. u. Essigester, wl. in Aceton. Es rötet die Haut. Geht durch h. salzsaures NH₂OH

in 1-Äthylviolursäure über. — 3,7-Diäthylharnsäure, $C_9H_{13}O_2N_4$, aus W. + wenig HCl Blättchen, F. 350—355°, l. in CH_3OH u. A.; schwerer l. in W. als die Triäthylsäure, sl. in wss. NH_3 unter Salzbildung in Stellung 9, beim Kochen erfolgt keine Abscheidung. Entsteht auch aus der Triäthylsäure unter den Bedingungen der Zeiselschen Alkoxybest. — 1-Äthylhydantoin, aus Äthylglykokollhydrochlorid u. NCOK in konz. wss. Lsg. durch Eindampfen auf dem Wasserbade u. zweimaliges Abrauchen des Rückstandes mit konz. HCl, Prismen, F. 98—99°. — 1-Methyl-3,7,9-triäthylharnsäure, $C_{11}H_{18}O_2N_4$, aus W. Nadelchen, F. 104°, sublimierbar, sl. in A., Ä., Chlf., swl. in k., ll. in h. W. u. konz. HCl. Reagiert neutral. Wird durch Erhitzen auf 220° nicht verändert. — 1,3,7,9-Tetraäthylharnsäure, $C_{13}H_{20}O_2N_4$, aus 50-facher Menge W. Nadelchen, F. 82°, sl. in organ. Lösungsm., wl. in k., leicht in h. W. (2,5). Wird durch Erhitzen auf 200° nicht verändert. — 1-Methyl-3,7-diäthylharnsäure, $C_{10}H_{14}O_2N_4$, aus W. Nadeln, F. 257—258°, ll. in CH_3OH u. A., weniger in Ä., Chlf., Aceton, fast unl. in Bzl. u. PAe., swl. in k., ll. in h. W. Das Ammoniumsalz wird beim Eindampfen in wss. Lsg. nicht hydrolyt. gespalten. — 1,3,7-Triäthylharnsäure, $C_{11}H_{16}O_2N_4$, aus W. Nadeln, F. 218—219°, sl. in organ. Lösungsm., wl. in k., leicht in h. W., sl. in wss. NH_3 , beim Kochen scheidet sich kein Nd. ab. Reagiert stark sauer. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 175—82. Breslau, Univ.)

BOCK.

Max und Michel Polonovski, *Untersuchung über die Alkaloide der Calabarbohne*. (XI.) *Einige Hypothesen über die Konstitution des Eserins*. (X. vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 977; C. 1923. III. 1229.) (Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 1117—26. 1923. — C. 1924. I. 49.)

SIELISCH.

Max und Michel Polonovski, *Untersuchung über die Alkaloide der Calabarbohne* (XII.) *Über das Eseretholmethin und sein Alkoholat*. (XI. vgl. vorst. Ref.) (Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 1126—31. 1923. — C. 1923. III. 1224.)

SIE.

E. Biochemie.

P. Lecomte du Noüy, *Die Phänomene der Oberflächenspannung in der Biologie*. Die Oberflächenspannung des Serums wie kolloidaler Lsgg. im allgemeinen hat keinen konstanten Wert, sondern fällt schnell in Funktion zur Zeit nach der Formel $\gamma = \gamma_0 e - kt^{3/2}$, wobei γ = Oberflächenspannung zur Zeit t , γ_0 = zur Zeit 0 bedeutet. Dieser Abfall hängt von der Adsorption in der oberflächlichen Schicht ab, u. zwar von Substanzen, die die Oberflächenenergie des W. vermindern. Gleichgewicht ist nach 10—20 Min. erreicht mit einem Abfall von 3—6 Dynen. Anfangs geht der Abfall schnell u. erreicht 2 Dynen in 2 Min. Daher ist es nutzlos, Zehntel Dynen zu erwähnen, wenn man nicht auch Hundertstel Min. angibt. Nur die Ringmethode gestattet eine genaue Beobachtung des Abfalles in Abständen von 30 Sek. (C. r. soc. de biologie 89. 1076—77. 1923. New York, ROCKEFELLER-Inst.)

WOLFF.

J. de Haan, *Die Speicherung saurer Vitalfarbstoffe in den Zellen mit Beziehung auf die Probleme der Phagocytose und der Zellpermeabilität*. Phagocytose wie Farbstoffspeicherung gesellen sich wahrscheinlich als sekundäre Nebenerscheinungen zu einer konstanten Zellarbeit, die darin besteht, daß die phagocytierende Zelle zu den Eiweißkörpern der umgebenden Körperfl. eine Affinität hat, diese an sich heranreißt u. irgendwie verarbeitet; dabei werden auch etwa an das Eiweiß adsorbierte Partikel oder gel. Farbstoffteilchen mit aufgenommen, so daß es allmählich zu einer Farbstoffanhäufung kommt. So wäre auch die „physiol.“ Permeabilität (HÖBER) zu deuten. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 201. 393—401. 1923. Groningen, Univ.)

WOLFF.

E₁ Pflanzenchemie.

A. T. Shohl, *Analyse des Topinambur*. Die „Jerusalem Artischocke“ (*Helianthus tuberosus*) enthält 15,5% *Inulin*, der Preßsaft (pH 5,0) geringe Mengen wasserlösliches Vitamin B. 71,5% des Gesamt-N sind wasserlöslich, also kein Protein. Vf. empfiehlt die Knollen als Zusatz zu Diabetikernahrung. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 2754—56. 1923. Baltimore, JOHNS HOPKINS Univ.) A. R. F. HESSE.

Kiko Goto, *Die Natur der Kohlenhydrate in Blatt, Stiel und Knolle von Amorphophallus konjaku und ihre Mengenveränderung unter verschiedenen Bedingungen*. Amorphophallus ist durch großen Gehalt an *Mannan* ausgezeichnet, das bei Spaltung *Mannose* u. *Glucose* gibt. Außerdem fand Vf. stets *Stärke*, *Glucose* u. *Fructose*, aber weder *Mannose* noch *Saccharose*. Die Mengenverhältnisse der genannten Kohlenhydrate in den verschiedenen Pflanzenteilen u. zu verschiedenen Jahreszeiten wurden untersucht. (Journ. of biochem. 1. 201—11. 1922. Sendai, Tōhoku Univ.; Ber. ges. Physiol. 20. 283—84. 1923. Ref. WALTER.) SPIEGEL.

Shigeru Komatsu und Nashiko Matsunami, *Über Kakishibu*. I. *Konstitution des Shibuols*. I. Vf. stellen aus Kakishibu auf mehreren Wegen (durch Füllen mit A. + Ä., Eg., konz. HCl, bas. Pb-Acetat) nahezu reines *Shibuol*, C₁₄H₃₀O₈, dar, l. in W., wenn frisch bereitet, unl. in W. nach mehrstd. Aufbewahren in der Mutterlauge, l. in Alkali, unl. in A., Aceton, Essigester. Hat je nach Art der Herst. einen Methoxylgehalt von 0,18—0,85% u. einen Phloroglueingehalt von 39,67—49,12%. Gibt beim Digerieren mit der 3-fachen Menge KOH u. wenig W. *Phloroglucin*, *Gallussäure* u. eine *Verb.* C₁₁H₈O₆. Letztere ähnelt der *Kagigoma*, C₁₁H₈O₆, welche Vf. aus einer Frucht, genannt doyo-hatiya, isolierten. Liefert mit KOH *Phloroglucin*, viel *Gallussäure* u. eine *Verb.* C₁₃H₈O₆. (Memoirs of the Coll. of Science, Kyoto Imp. Univ. Serie A. 7. No. 1923. 15—23. 1923. Sep. vom Vf.) BOCK.

A. Guillaume, *Über die aus den Lupinensamen ausgezogenen Öle*. Die Öle wurden aus 5 verschiedenen Arten von Lupinensamen mit Ä. (0,720) extrahiert; am wenigsten Öl enthielt *Lupinus luteus* (4,17%), am meisten L. *Cruiksbank* (11,17%). Der Ölgehalt wird mit dem der Samen anderer Leguminosen verglichen. — Das mit Ä. extrahierte Öl von L. *varius* bildet bei gewöhnlicher Temp. eine Paste u. wird bei 35° fl.; die anderen Öle sind bei 15° fl.; das Öl von L. *albus* ist rot, von L. *luteus* mahagonibraun, von L. *varius* rötlichbraun, die übrigen sind grünlichbraun. Fast alle Öle riechen stark u. durchdringend. Geschmack ist wenig angenehm u. leicht pikant. Wl. in A. (95°), ll. in Ä., Pae., Chlf., Bzn., CS₂. D.¹⁶ 0,9270—0,9351, n²² = 1,4717—1,4756, VZ. 172,15—189,75, Jodzahl 102,33 bis 117, Säuregrad (als Ölsäure) 1,50—2,00%, Erstarrungspunkt —18 bis —18,7°. Alle 5 Arten enthalten reichliche Mengen in Ä. l. Alkaloide. (C. r. soc. de biologie 89. 887—89. 1923.) DIETZE.

Alfred Kern, *Über den im Rindenparenchym gespeicherten Eiweißstoff*. Es handelt sich um das Reserveeiweiß, das sich im Herbst durch Überwanderung von Blatteiweiß im Rindenparenchym bildet. Dieses zeigte bei verschiedenen Bäumen im Winter gegenüber dem Sommer stark lichtbrechende Zellen mit glänzenden, abgerundeten, fast die ganzen Zellen ausfüllenden MM., die nach mikrochem. Bk. eine labile, leicht veränderliche Form eines Eiweißkörpers vorstellen. (Bot. Zentralblatt, Beihefte 40. 137—40. 1923. München, Botan. Inst.; Ber. ges. Physiol. 20. 284. Ref. WALTER.) SPIEGEL.

Albert Guillaume, *Über den Alkaloidgehalt der Samen einiger Leguminosen (Lupinus und Lathyrus)*. Anwendung von *Kaliumsilicowolframat*. Der Alkaloidgehalt der Samen verschiedener Lupinusarten wurde volumetr. u. als *Silicowolframat* bestimmt; den größten Alkaloidgehalt besitzt *Lupinus Cruiksbanks* mit 1,02%, den

geringsten *L. varius* mit 0,49%; letztere Art wird nach dem Rösten als Kaffeeersatz verwendet. *L. albus* u. *L. varius* enthalten sehr wenig fl. Alkaloid (Sparteïn), *L. luteus* u. *L. Cruikshanks* fast ebenso viel fl. wie krystallisierbares. In *Lathyrus* (*Cicera*, *Clymenum*, *odoratus* u. *sativus*) wurden bei Verwendung von je 25 g Samen keine Alkaloide gefunden; wenn solche überhaupt vorhanden sind, dann in viel kleineren Mengen als bei *Lupinus*. Das Verf. zur *Best. der Alkaloide mit K-Silicowolframat* scheint besonders für die geringen Mengen in den Leguminosensamen geeignet zu sein; es wurde für die Mischung von mehreren, chem. noch nicht vollständig bekannten Alkaloiden modifiziert. (Bull. Sciences Pharmacol. 30. 604—9. 1923. Rouen, Ecole de Méd. et de Pharm.) DIETZE.

C. Neuberg und O. Rosenthal, *Über die Cellase der Takadiastase*. Neben den bisher bekannten Fermenten der Takadiastase finden sich in dieser auch *Cellase* u. *Inulase*. Nachgewiesen wird die Cellase durch die Änderung des Drehungsvermögens bei der Aufspaltung von Cellulose zu Traubenzucker nach Zusatz von Takadiastase. (Biochem. Ztschr. 143. 399—401. 1923. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. exp. Ther.) WOLFF.

Shigeru Komatsu und Hidenosuke Ueda, *Über die biochemische Untersuchung des Reifens der Kakifrucht*. I. u. II. *Chemische Zusammensetzung der Frucht*. Es gibt eine süße u. eine adstringierende Varietät. Beide enthalten d-Glucose, d-Fructose, Pektin, Polysaccharide, darunter Rohrzucker, u. eine als *Kaki-shibu* bezeichnete, tanninartige Substanz, die den scharfen Geschmack bedingt. Der Preßsaft enthält bei der süßen Varietät 4,4%; bei der adstringierenden 1,7% Zucker, Glucose: Lävulose: Saccharose im Verhältnis 64:36:10. Die Pektinstoffe haben wechselnde Zus. Lsg. von Kaki-shibu, mittels Pb-Acetat gewonnen, enthält einen reduzierenden Zucker u. gibt mit FeCl₃ schwarzblaue Färbung. — Beim Reifen nimmt der Gehalt an reduzierenden Zuckern zu, der an Pektinen ab, ebenso an Shibu, was aber mit zunehmender Unlöslichkeit dieses anscheinend zu den Phlobatanninen zu rechnenden Stoffes zusammenhängen kann. (Journ. of biochem. 1. 181—94. 1922. 2. 291—300. 1923. Kyoto, Univ.; Ber. ges. Physiol. 20. 251. Ref. WOLFF.) SPIEGEL.

Shigeru Komatsu, Hidenosuke Ueda und Motaro Ishimasa, *Über die biochemische Untersuchung des Reifens der Kakifrucht*. III. *Chemische Zusammensetzung der konservierten Frucht*. (I. u. II. vgl. vorst. Ref.) Durch Trocknen oder Feuchtigkeit (Einlegen in w. W. oder Behandlung mit Alkoholdämpfen) wird der unangenehme scharfe Geschmack beseitigt. Das beim Trocknen an der Oberfläche sich ansammelnde Pulver enthält Dextrose: Lävulose im Verhältnis 90:10 gegenüber 54:46 im getrockneten Fruchtfleisch. Im übrigen ist die qualitative Zus. gleich derjenigen der frischen Frucht. (Journ. of biochem. 2. 301—8. 1923. Kyoto, Univ.; Ber. ges. Physiol. 20. 251. Ref. WOLFF.) SPIEGEL.

Shigeru Komatsu und Hidenosuke Ueda, *Über die biochemische Untersuchung des Reifens der Kakifrucht*. IV. *Chemie des Konservierungsprozesses*. (III. vgl. vorst. Ref.) Bei Konservierung der adstringierenden Varietät wie beim Reifen der süßen schwindet das l. *Shibu* durch Übergang in unl.; ferner fällt das Verhältnis Glucose:Fructose. (Journ. of biochem. 2. 309—13. 1923. Kyoto, Univ.; Ber. ges. Physiol. 20. 252. Ref. WOLFF.) SPIEGEL.

Kiyohisa Yoshimura, *Beiträge zur Kenntnis der stickstoffhaltigen Bestandteile der Früchte der Chayote (Hayatouri)*. Im Phosphorwolframsäurend. des mit Bleiessig gereinigten h. Wss. Auszugs von 20 kg frischen Früchten wurden wenig Adenin, 0,7 g Arginin (als Nitrat), wenig Cholin u. ca. 0,5 g Guanidin (als Chloraurat) gefunden. (Journ. of biochem. 1. 347—51. 1922. Kagoshima, Landwirtschaftl. Hochsch.; Ber. ges. Physiol. 20. 252. Ref. WOLFF.) SPIEGEL.

E₂ Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

Julius Zellner, *Die Symbiose der Pflanzen als chemisches Problem*. Teil II.

Ein wesentlicher Unterschied in der Biochemie der Saprophyten u. Parasiten ist nicht vorhanden. Gewisse sonst meist tier. Stoffe, die sich bei Pilzen finden (Harnstoff, Glykogen, Cerebroside, Chitin), wurden bei heterotrophen Phanerogamen nicht aufgefunden. Beiden ist dagegen außer dem Zurücktreten der mechan. Gewebe ein erhöhter Gehalt an W. gemeinsam, u. in noch stärkerem Maße fand sich in Verss. an Extrakten eine Erhöhung der Konz. an osmot. wirksamen Stoffen. (Bot. Zentralblatt, Beihefte 40. 1—13. 1923; Ber. ges. Physiol. 20. 283. Ref. WALTER.)

SPIEGEL.

Elbert W. Rockwood und William J. Husa, *Studien über Enzymwirkung. Die Beziehungen zwischen der chemischen Struktur gewisser Verbindungen und ihrem Einfluß auf die Wirkung der Urease*. Entgegen der Ansicht von LÖVGREN (Biochem. Ztschr. 119. 215; C. 1921. III. 881) findet Vf., daß die Wrkg. von Aktivatoren nicht in einer Änderung des p_H besteht. Wesentlich ist die Anwesenheit von Amino- u. Carboxylgruppe in einem Molekül. α -Aminosäuren sind gute, β -Aminosäuren schwache Aktivatoren, während γ -Säuren ohne Einfluß sind. Die Wrkg. der *Aminobenzoesäuren* nimmt ab in der Reihenfolge o-, m-, p-Säure. — Für α -Aminosäuren gilt: Ersatz eines H-Atomes der Aminogruppe durch Benzoyl oder die Veresterung der Carboxylgruppe vermindert nicht die Aktivatorwrkg.; Einführung einer zweiten Carboxylgruppe (u. scheinbar auch einer zweiten Aminogruppe) erhöht die Aktivatorwrkg.; weitere Amino- oder Carboxylgruppen scheinen ohne Einfluß zu sein; mit Verlängerung der C-Kette scheint die Wrkg. abzunehmen; opt. Isomere zeigen keinen Unterschied der Wrkg.; α -Aminosäuren mit N-baltigem Heterocyclus geben durchschnittlich etwas höhere Wrkg. als einfache α -Aminosäuren. Die beschriebene Wrkg. kann als Nachweis für die α -Stellung der Amino- zur Carboxylgruppe dienen. — Eine Aktivierung durch NH_4Cl wird im Gegensatz zu ARMSTRONG u. HORTON (Proc. Royal Soc. London 85. Serie B. 109; C. 1912. II. 1034) nicht beobachtet, wenn man die Änderung des p_H ausschaltet u. eine Korrektur für NH_4 macht. — Ein Teil der Wrkg. eines Enzyms beruht auf der Aktivierung durch die α -Aminosäuren u. Peptone; die Schwächung seiner Wrkg. durch Dialyse, besonders nach vorangehender Behandlung mit Trypsin (JACOBY u. SUGGA, Biochem. Ztschr. 69. 116; C. 1915. I. 1174), wird erklärt durch Entfernung der Aktivatoren. — Nach Verss. des Vfs. beruht die Aktivatorwrkg. nicht auf einer Schutzwrgk. (vgl. SHERMAN u. NAYLOR, Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2957; C. 1923. III. 1096) sondern darauf, daß die Wechselwrkg. zwischen Enzym u. Substrat erleichtert wird. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 2678—89. 1923. Univ. Iowa City.) A. R. F. HE.

Ludwig Heim, *Milchsäure- und andere Streptokokken*. Der Streptococcus lactis ist eine gut gekennzeichnete Streptokokkenart. Er läßt sich von anderen Streptokokkenarten unschwer unterscheiden. Varietäten, die hinsichtlich der Zeit u. der Stärke der Säuerung der Milch verschieden sind, kommen vor. Das mkr. Aussehen u. das Verh. auf u. in verschiedenen Nahrungsmitteln wird beschrieben. Im Vergleich dazu das Verh. u. die Merkmale einiger anderer Streptokokkenarten. Die Kulturen des Streptococcus lactis auf der Agarplatte sind von denen einer Anzahl anderer Streptokokkenarten unter dem Mikroskop bei schwacher Vergrößerung unterscheidbar. Zusatz einer Blutglycerinmischung zum Zuckeragar fördert das Wachstum. Das geeignetste Mittel zur Unterscheidung von anderen Streptokokkenarten besteht in der Verwendung von Lackmusmilch zur Züchtung u. Beobachtung vom Tage der Einsaat ab mehrere Tage nacheinander. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 101. 104—18. 1923. Erlangen.)

BOBINSKI.

Albin Günter, *Die Beeinflussung der Agglutination durch blanken Metalle (Ag und Cu)*. Im Beginn der Metalleinw. tritt eine verstärkte Ausflockung auf, analog

der ausfällungsverstärkenden Wrkg. des Serums bei Zusatz von an sich zur Ausflockung nicht hinreichenden Mengen des Metallkations. Die Ausflockungsenergie von Ag u. Cu gegenüber den an Agglutinin gebundenen Bakterien ist von der Wertigkeit u. Entladungsspannung derselben abhängig. Die Ausfällung der Agglutininbakterien wird bei bestimmten Konz. des Serums gehemmt. Bei längerer Einwirkungsdauer tritt immer mehr eine Hemmungzone in Erscheinung, analog der in größeren Konz. auftretenden Ausfällungshemmung der Metallkolloide. Die Ausfällungshemmung ist irreversibel. Durch Waschen der Bakterien wird das Ergebnis nicht beeinflusst. Die bacterizide Wrkg. der Metalle ist wahrscheinlich ebenfalls als Kolloidrk. aufzufassen. Die Metallwrkg. (Oligodynamie) beruht auf der B. von kolloidalem Ag(OH) u. Cu(OH)₂. Die Agglutinine werden bei direkter u. indirekter Metalleinw. geschädigt. Die Versuchsergebnisse bestätigen die Auffassung NEISSERS u. FRIEDMANN'S (Münch. med. Wchschr. 1904. Nr. 11 u. 19), daß die Ausflockung der an Agglutinin gebundenen Bakterien eine Kolloidrk. darstellt. (Arch. f. Hyg. 92. 211—25. 1923. Wien.)

BORINSKI.

R. Otto und N. Sukiennikowa, Bakteriophages Lysin und Paragglutination. Bericht über Verss., Colibacillen experimentell durch Einw. von bakteriophagem Lysin zu ruhrparagglutinierenden Keimen zu machen. Es gelang durch Züchtung in Flexner-Lysinbouillon bezw. in Bouillon mit Flexner-Lysin + Flexner-Bacillen unter 5 Colistämmen 3 Stämmen paragglutinierende Eigenschaften anzuzüchten. Weitere Verss. ergaben, daß heterologe Bakterien in lysinhaltiger Bouillon paragglutinierende Eigenschaften erwerben können. Es zeigte sich demnach, daß die Entstehung der Paragglutination nicht ausschließlich an die Ggw. des bakteriophagen Lysins gebunden war, daß sich aber die Lysinbouillon zur Gewinnung paragglutinierender Kulturen besonders geeignet erwies. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt-Krankh. 101. 119—24. 1923. Berlin.)

BORINSKI.

E. Pozerski, Über die Ausscheidung von Phosphorsubstanzen durch den Shigabacillus an der Grenze seiner Vermehrungsfähigkeit durch Einwirkung von Hitze oder von Formol. (Vgl. C. r. soc. de biologie 88. 259; C. 1923. III. 1092.) Formol 1:4000 hemmt die Vermehrungsfähigkeit der Bacillen nach 3 Stdn., während die Ausscheidung von P-Substanzen noch wenigstens 4 Tage stattfindet. Auf die bgl. Vermehrung festgestellte Grenztemp. von 60° (1/2 Stde. lang) erhitze Bacillen scheiden nur Spuren P aus, die auf 65° erhitzten gar nicht mehr. Die Beeinflussung der Vermehrung u. P-Ausscheidung verläuft hier also parallel, ist demnach mit den Folgen der Formoleinw. nicht zu vergleichen. (C. r. soc. de biologie 89. 1094 bis 1095. 1923. Paris, Inst. Pasteur.)

WOLFF.

A. W. Reinhard, Über den Einfluß des Lichtes auf die Vermehrung der Hefe. Hefekulturen auf Roggenmehl u. Rohrzucker entwickelten sich im Sonnenwie im diffusen Licht viel schneller als im Dunkeln. Die gelben Strahlen sind günstiger als die blauen, die aber auch nicht schaden; die ultravioletten hemmen etwas. Kurze Belichtung der sonst im Dunkeln gehaltenen Kulturen ist ohne Einw., dagegen ist die Lichtintensität von Bedeutung. (C. r. soc. de biologie 89. 1080—82. 1923. Simferopol (Krim), Univ.)

WOLFF.

Amandus Hahn und Wolfgang Lintzel, Über das Verhalten von Pyrimidin-derivaten in den Organen. 1. Mitteilung. Einfluß von Hefe auf Pyrimidin-derivate. Lebende Bierhefe u. deren Extrakte desamidieren Cytosin zu Uracil. Dieser Vorgang ist auf die Wrkg. einer Cytosindesamidase zurückzuführen. Thymin u. Uracil werden weder durch lebende Hefe noch durch Hefeextrakt verändert. (Ztschr. f. Biologie 79. 179—90. 1923. München, Physiol. Univ.-Inst.)

ARON.

E₃ Tierchemie.

D. Ackermann, F. Holtz und H. Reinwein, Über die Extraktstoffe von Akti-

nia equina. (Vgl. Ztschr. f. Biologie 79. 113; C. 1923. III. 1283.) Bei vorerst gleichartiger Aufarbeitung wie früher konnte wegen großer Schwierigkeiten bei der Histidin- u. Argininfraktion einstweilen nur das Fehlen von *Kreatin*, *Kreatinin* u. *Methylguanidin* festgestellt werden; auch *Arginin* konnte nicht nachgewiesen werden. In der verhältnismäßig spärlichen Purinbasenfraktion fand sich *Adenin*. In der Lysinfraktion fanden sich in dem alkohol. Filtrat des Tetraminpicratnd. *Methylpyridylammoniumhydroxyd* u. eine bisher unbekannte Base, *Aktinin*. — Der A. wird abgedunstet, die Pikrinsäure in Ggw. von H_2SO_4 ausgeäthert, genau mit $Ba(OH)_2$ gefällt, das eingeengte Filtrat mit HCl neutralisiert, stark eingedampft, mit $HgCl_2$ -Lsg. gefällt, das Öl durch mehrfaches Verrühren mit alkohol. $HgCl_2$ möglichst gereinigt, mehrfach mit h. W. digeriert, das Öl in w. verd. HCl gel., Hg mit H_2S gefällt, das Filtrat von H_2S befreit, mit Phosphorwolframsäure, dann mit $Ba(OH)_2$ u. CO_2 in eine Lsg. der Carbonate verwandelt; beim Eindampfen Pyridingeruch; der Sirup der Carbonate wird mit alkohol. $CdCl_2$ -Lsg. gefällt, die feinen weißen Flocken aus W. umkrystallisiert, wobei Trennung in in W. wl. u. ll. $CdCl_2$ -Fraktionen eintritt. — Die wl. Verb. vom Cd mit H_2S befreit, in Ggw. von NH_3 eingedampft, in absol. A. aufgenommen, vom NH_4Cl filtriert, mit 30%ig. $AuCl_3 \cdot HCl$ gefällt; aus h. HCl Nadeln des Chloraurates von *Methylpyridylammoniumhydroxyd* — die ll. $CdCl_2$ -Verb. wird ebenso in ein Au-Salz übergeführt; in verd. HCl u. W. wl. Öl, mehrfach umkrystallisiert ein hellgelbes, weiches Krystallpulver; *Aktininchloroaurat*, $C_{13}H_{24}N_2O_8 \cdot 2HAuCl_4$, F. unscharf 169°. *Platinat*, $C_{18}H_{24}N_2O_5 \cdot H_2PtCl_6$, Würzchen, Zers. 209°. Chlorid, $C_{13}H_{24}N_2O_5 \cdot 2HCl$, Krystalle, hyroskop., ll. in W., auch in A. l., F. 207–8°. — Glykokollbetain fehlt ganz. (Ztschr. f. Biologie 80. 131–36. Würzburg, Univ.) WOLFF.

W. E. Burge, *Die Wirkung hoher und niedriger Temperaturen auf den Katalasegehalt von Paramäcium und Spirogyra*. (Vgl. Amer. Journ. Physiol. 63. 545; C. 1923. I. 1516.) Niedrige Temp. senken den Katalasegehalt von Paramäcien, höhere als die n. steigern ihn, beides in Übereinstimmung mit dem Atemstoffwechsel. Ähnlich verhält es sich bei Spirogyra; auch Licht wirkt steigend. (Amer. Journ. Physiol. 65. 527–33. 1923. Univ. von Illinois.) WOLFF.

Kiyomitsu Maeda, *Zur Kenntnis der Fermente in der Placenta*. Die Placenta ist diastasereicher als die Leber, weil sie die durch das mütterliche Blut zu strömende Diastase größtenteils aufspeichert. Sie enthält wenig *Lactase* u. *Invertase*, *Carboxylase*, keine *Glykolyse*, ein nicht sehr kräftig wirkendes *Trypsin*, daneben *Erepsin*; die Unters. auf ein pepsinähnliches Ferment ergab nur ein ganz schwach positives Resultat. Lab konnte nicht nachgewiesen werden, eine Desamidase mit Sicherheit nur für *Asparagin*; *Mono-* u. *Tributyrase* sind vorhanden, letztere ist im Gegensatz zu allen anderen tier. Lipasen gegenüber Chinin wie Atoxyl vollkommen refraktär; sie ist ohne Beziehung zur Serumlipase u. daher als Prod. der Placentazelle selbst anzusehen. Außerdem wurde ein gut wirksames *Histozym* u. eine schwach wirksame *Salicylase* festgestellt. Die Placenta vermag Brenzkatechin, Adrenalin u. Dioxyphenylalanin zu oxydieren, kann aber Tyrosin nicht angreifen. (Biochem. Ztschr. 143. 347–64. 1923. Berlin, RUDOLF VIRCHOW-Krankenh.) WOLFF.

Elmér Forrai, *Glycerophosphatase in menschlichen Organen*. Pulver, die aus Leichenorganen nach Befreiung vom Bindegewebe durch Trocknen unter 40° u. Zerreiben hergestellt waren, wurden untersucht, indem man 0,5 g auf 100 cem 1/10%ig. Na-Glycerophosphatlsg. u. 2 cem Toluol bei 37° einwirken ließ. Nach 48 Stdn. fällte man das Eiweiß mit NaCl u. einigen Tropfen CH_3COOH u. bestimmte die Phosphorsäure nach EMBDEN, GRIESSBACH u. SCHMITZ (Ztschr. f. physiol. Ch. 93. 1; C. 1915. I. 596). Daneben wurde in Leerverss. der Nachweis geliefert, daß die erhaltene Spaltung enzymat. Natur ist, u. in anderen Verss. die Menge der VI. 1.

durch Autolyse gebildeten Phosphorsäure bestimmt. Von Pufferung wurde abgesehen, da Vf. das Optimum der Glycerophosphatase unbekannt war. — Die Ergebnisse von GROSSER u. HUSSLER (Biochem. Ztschr. 39. 1; C. 1912. I. 1629) wurden bestätigt; außerdem wurde Glycerophosphatase in Nebennieren, Schilddrüse, Hoden gefunden. Carcinome zeigen Spaltvermögen. Amyloidniere spaltet weniger als gesunde Niere, ebenso der Muskel eines Falles von Eklampsie gegenüber einem gesunden Muskel. — Kein Organ, das eine Spaltung zeigte, ist mesenchymalen Ursprunges; jedoch spalten mesenchymale Organe mit Carcinometastasen. Vom Epithel befreiter Darm spaltet nicht. — Von untersuchten Enzympräparaten wird die Glycerinphosphorsäure nur durch *Emulsin* (in 192 Stdn. 21,9%), nicht aber durch Papayotin, Diastase u. Pankreatin gespalten. (Biochem. Ztschr. 142. 282—90. 1923. Szeged, Univ.)

A. R. F. HESSE.

E₄ Tierphysiologie.

Franz Krömeke, *Über Serum- und Organlipasen und ihre Chininempfindlichkeit bei experimenteller Organschädigung durch Hunger, Röntgenbestrahlung und künstlichen Icterus*. (Vgl. RONA u. HAAS, S. 354.) Bei allen n. Hunden ist im Serum Lipase nachzuweisen; das tributyrinspaltende Serumferment wurde, ähnlich wie beim Menschen, durch kleine Chinindosen vergiftet. In den wss. Organextrakten erwiesen sich Pankreas- u. Milzlipase als stark chininempfindlich, dagegen Leber-, Nieren- u. Lungenlipase als völlig chininresistent; eine im Blut auftretende Lipase kann beim n. Hunde daher nicht auf ein bestimmtes Organ bezogen werden. Während des Hungerns fand sich keine eindeutige Veränderung des Wertes der Serumlipase, die dabei von dem Fettgehalte des Blutes unabhängig ist. Die spezif. chininresistenten Organfermente werden infolge der durch den Hunger bedingten Organschädigung nicht in die Blutbahn ausgeschwemmt. Nach intensiver Bestrahlung der Leber bis zum Röntgenkater ändert sich das Fettspaltungsvermögen des Blutes nicht wesentlich, auch der starke Lymphocytenzerfall im Blut ist darauf ohne Einfluß. Reiz- u. Vernichtungsdosen führen keinen Übertritt der Leberlipase in die Blutbahn herbei; in der Leber selbst bleibt das Ferment ungeschwächt nachweisbar. Choledochusunterbindung u. daraus folgende Bilirubinämie ändern nicht die Chininempfindlichkeit der Serumlipase. Nach *Toluylendiamin*-Icterus mit Bilirubinämie u. Hypercholesterinämie wird die Tributyrinspaltung verlangsamt, die Serumlipase aber nicht chininresistent; kein Übertritt von Leber- oder Nierenlipase in die Blutbahn. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 100. 77—94. 1923. Bonn, Univ.)

WOLFF.

Elisabeth Rüter, *Über Glykolyse und Milchsäurebildung im Vogelblute*. Im Vogelblute (Huhn, Gans) tritt in 3 Stdn. bei 37° keine oder kaum Glykolyse, auch keine Vermehrung von Milchsäure ein. Diese letztere erfolgt im Blute also auf Kosten des Zuckers. Ohne Glykolyse keine Milchsäurebildung. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 37. 151—53. 1923. Hamburg, Univ.)

WOLFF.

W. Griesbach, *Über das Verhalten der Harnsäure im überlebenden Menschenblut*. Durch Best. der gebundenen Harnsäure konnte noch weit besser als früher mit freier Harnsäure (BORNSTEIN u. GRIESBACH, Biochem. Ztschr. 106. 190; C. 1922. III. 529) gezeigt werden, daß es im menschlichen Blute, wahrscheinlich durch fermentative Vorgänge, zum Verschwinden oder zur Vermehrung von Harnsäure kommen kann. In ersterem sehen Vf. einen Anhaltspunkt für das V. uricolyt. Vorgänge auch beim Menschen. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 37. 154—62. 1923. Hamburg, Univ.)

WOLFF.

H. C. Gram und A. Norgaard, *Beziehung zwischen Hämoglobin, Zellenzählung und -volumen im venösen Blut gesunder Menschen*. (Vgl. Journ. Biol. Chem. 49. 263; C. 1922. III. 81.) Die Erythrocytenzahl wurde höher, als gewöhnlich an-

gegeben wird, gefunden, durchschnittlich 5,454 Millionen bei Männern, 4,654 Millionen bei Frauen, auch der Hämoglobingehalt gegenüber den Angaben ca. 10% höher. Für den Färbeindex sind Werte zwischen 0,9 u. 1,1 als n. anzusehen. Der Vol.-Index ist bei Gesunden proportional zu Hämoglobingehalt u. Erythrocytenzahl. Man kann aus dem Hämoglobinwert das Erythrocytenvol. berechnen. (Arch. of internal med. 31. 164—70. 1923. Kopenhagen, Univ.; Ber. ges. Physiol. 20. 197. Ref. GROLL.) SPIEGEL.

Lalia Walling und O. O. Stoland, *Einige Bedingungen, die die katalytische Wirkung des Blutes beeinflussen*. Das Optimum ist bei p_H 8,9 u. 22°. Man muß bei Vergleichen mindestens $\frac{1}{2}$ Stde. die Gasentw. beobachten. — Wenn die Wrkg. schon nach 10 Min. beendet ist, hat das Medium einen Teil der Katalase irgendwie zerstört. — Blut, das 20 Min. Temp. um -12° oder um $+48^\circ$ ausgesetzt war, hat seine Wrkg. stark oder vollkommen verloren. (Amer. Journ. Physiol. 66. 503 bis 518. 1923. Kansas.) MÜLLER.

N. Okuneff, *Die Abwanderung aus dem Blute eines ins Blut injizierten Farbstoffes von kolloidaler Natur*. Die Abwanderung 2%ig. Trypanblausg. aus dem Blute wird durch Verkleinerung der gesamten Gefäßoberfläche (Unterbindung größerer Gefäße, Nephrektomie) verlangsamt. Man kann nach den Verss. annehmen, daß die n. rasche Abwanderung in den ersten 3—6 Stdn. durch Übertritt durch die Gefäßwände ins Gewebe bedingt wird, in späteren Zeitperioden dagegen wahrscheinlich die Nieren die Hauptrolle spielen. Die Erscheinungen der Abwanderung kolloidaler u. krystallin. Stoffe lassen viel Gemeinsames erkennen; der Hauptunterschied besteht darin, daß die Krystalloide viel schneller zur Ausscheidung gelangen als die kolloidalen Stoffe. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 201. 579—90. 1923. St. Petersburg, Mil.-med. Akad.) WOLFF.

I. Newton Kugelmass, *Wirkung der Temperatur auf die Schnelligkeit der Blutgerinnung*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 87. 1000; C. 1923. I. 1464.) Die Beziehungen zwischen Temp. u. Gerinnungszeit entsprechen weder einem homogenen noch einem heterogenen System, können aber durch die Arrheniussche Gleichung $\frac{t_0}{t_1} = \varepsilon \frac{\mu}{2} \left(\frac{T_1 - T_0}{T_1 T_0} \right)$ ausgedrückt werden. $\mu = 13,944$ bei 39° ; $13,024$ bei 20° . Diese Werte nähern sich solchen bei anderen bekannten biochem. Rkk. (Gelbeimulsion durch Pankreassaft, Pflanzenatmung, Eizellteilung). Bei 39° zeigt sich Begünstigung der Peptisation, somit des Dispersitätsgrades; die auf dem Wege der Koagulation befindlichen Teilchen sind bei 39° ultramikr. weniger sichtbar als bei 20° ; der größere Dispersitätsgrad führt zu verstärkter Brownscher Bewegung, die die sonst in heterogenen Systemen stattfindende langsame Diffusion verhindert. So erklärt sich, daß die Präkoagulation bei 39° viel kürzere Zeit beansprucht als bei 20° . (C. r. soc. de biologie 88. 996. 1923. Brüssel.) WOLFF.

Walter Löwe, *Über das Verhalten des Rest-N im Blute bei der Reiztherapie*. Es wurden kurz dauernde u. schnell auftretende Schwankungen des Rest-N-Gehalts im Blute bei Reiztherapie beobachtet, die auf Veränderungen des Wassergehalts des Blutes zurückzuführen sind. Bei den einsetzenden Austauschvorgängen zwischen Geweben u. Blut erfolgt je nach der Menge der in den Geweben disponiblen, ausschwembaren Rest-N-Substanzen eine Vermehrung bzw. Verminderung im Blute. (Dtsch. med. Wchschr. 49. 1463—65. 1923. Leipzig, Univ.) FRANK.

Fred R. Griffith jr., *Reflexhyperglykämie: Eine Studie über die Kohlenhydratmobilisierung durch afferente Reizung des Cruralis, Ichiadicus oder Vagus*. In Chloralosenarkose bewirkt Reizung des zentralen Endes vom Cruralis oder Ichiadicus eine in ihrer Größe individuell stark schwankende Steigerung des Blutzuckers, die nach Entnervung der Leber nicht abnimmt. Nach Entfernung oder

Ausschaltung der Nebennieren ist sie vorhanden, aber weniger als n. — Nach Curaresierung u. bei künstl. Atmung tritt in der Hälfte der Fälle Hyperglykämie ein. Sensibler Nervenreiz steigert diese. Auch nach Entfernung der Nebennieren, Entnervung der Leber tritt bei gleichmäßiger künstl. Atmung u. Curare durch Ischiadicusreiz Steigerung des Blutzuckers ein (18% der Norm). — Reizung der zentralen Vagusenden bewirkt bei der curaresierten Katze ohne irgendwelche Atemstörungen sofort Steigen des Blutzuckers. Das gleiche erfolgt, wenn Nebennieren, Pankreas, Leber, Hypophyse, Schilddrüse u. Nebenschilddrüse entfernt oder entnervt sind. (Amer. Journ. Physiol. **66**. 618—58. 1923. Harvard med. school.)

MÜLLER.

Fred R. Griffith jr., *Weitere Aufklärungen über die Beziehung von Nebennieren und Blutzuckermenge*. (Vgl. vorst. Ref.) Tiere mit nur noch einer Nebenniere, die entnervt ist, haben niedrigeren u. konstanteren Blutzucker als n. Tiere unter sonst gleichen Versuchsbedingungen. — Die Blutzuckersteigerung nach sensibler Reizung wird zum Teil durch Reflexreiz auf die Nebenniere, zum Teil ohne sie hervorgerufen. Die Nebennieren scheinen erst in Tätigkeit zu treten u. das Glykogen zu mobilisieren, wenn die Reize allein zu schwach dafür sind. (Amer. Journ. Physiol. **66**. 659—64. 1923. Harvard med. school.)

MÜLLER.

S. M. Neuschlosz und R. A. Trölies, *Über die spezifische Viscosität des Blutserums und ihre Beziehungen zu dem Verhältnis von Albumin zu Globulin*. Ein Zusammenhang zwischen der spezif. Viscosität des Serums u. seinem Gehalt an Albumin u. Globulin konnte nicht festgestellt werden. Es wurden Sera mit hoher spezif. Viscosität u. kleinem prozentualen Gehalt an Globulin u. umgekehrt globulinreiche Sera mit niedriger spezif. Viscosität gefunden. (Klin. Wchschr. **2**. 2083—84. 1923. Buenos Aires, Hospital de Clinicas.)

FRANK.

Reinhold Fürth und Rudolf Keller, *Dielektrizitätskonstante des alkoholhaltigen Serums*. Bei Anwendung der vom Vf. beschriebenen Methodik (Ann. der Physik [4] **70**. 63; C. 1923. III. 336) ergab sich, daß Zusatz von kleinen, physiol. gerade noch wirksamen Mengen A. in überraschend starkem Maße die DE., die elektrolyt. Leitfähigkeit u. die ehem. Rk.-Fähigkeit des Serums erhöhen. (Biochem. Ztschr. **141**. 187—92. 1923. Prag, Deutsche Univ.)

WOLFF.

Dana W. Atchley, Robert F. Loeb, Ethel M. Benedict und Walter W. Palmer, *Physikalische und chemische Studien über menschliches Blutserum. I. Eine Untersuchung von Normalen*. (Vgl. Journ. Gen. Physiol. **4**. 591; C. 1922. III. 798.) Es wurde gefunden: Δ 0,522—0,559; elektr. Leitfähigkeit 116,5—121,6 $\times 10^{-4}$; nach Sättigung mit CO₂ um <0,3% verändert; Refraktionsindex (Abbesches Refraktometer) 15,2—18,2, wonach Eiweißgehalt nach ROBERTSON zu 7,0—8,5% berechnet; Eiweiß nach KJELDAHL 6,9—8,1 g in 100 ccm; Rest-N nach FOLIN u. WU 22 bis 44 mg in 100 ccm; Harnstoff nach MARSHALL 3,8—7,7 Millimol; Glucose nach FOLIN u. WU 3,7—6,9 Millimol; CO₂-Kapazität nach VAN SLYKE 28,2—35 Millimol HCO₃; Na nach KRAMER u. TISDALL (Methode im Serum nicht ganz befriedigend) 111,2 bis 146,5 Millimol K nach denselben 3,1—5,2 Millimol; Cl 101,4—107,2 Millimol (Titration im mit Pikrinsäure entweißten Serum mit Thiocyanatlg. nach WETMORE). (Arch. of internal med. **31**. 606—10. 1923. Baltimore, JOHNS HOPKINS Univ. and Hosp. New York, Columbia Univ.; Presbyterian Hosp.; Ber. ges. Physiol. **20**. 196. Ref. STRAUSS.)

SPIEGEL.

Brocq-Ronsseau, Forgeot und Urbain, *Auftreten von Antikörpern beim Kaninchen nach Eingabe von Mallein*. Die nach Malleineingabe schon früher von NICOLLE an Meerschweinchen beobachtete Immunität tritt in 66% der Fälle auch bei Kaninchen ein; Auftreten u. Menge der Antikörper sind eine Funktion der absorbierten Malleinmenge. Diese Antikörper halten sich nicht sehr lange im

Serum der Versuchstiere. (C. r. soc. de biologie 89. 1104—6. 1923. Paris, Inst. PASTEUR.) WOLFF.

Chujiro Nakagawa, *Studien über die Harnsekretion*. Überlebende Hundenerien wurden mit Farbstoff durchströmt, u. zwar mit *Nachtblau*, *Benzopurpurin*, *Kongorot*, *Methylviolett*, *Hämoglobin*, *Nigrosin*, *Pyrrrolblau*, *Anilinblau*, *Immedialblau*, *Diamingrün*, *Indulin*, *Indigo*, *Benzoazurin*, *Eosin* u. *Methylenblau*. Auch kolloidale Farbstoffe bis zu einer bestimmten Teilchengröße aufwärts gehen in den Harn über u. werden sogar von der Niere konz. *Eiereiweiß* verhält sich ebenso, dagegen nicht arteigenes u. artfremdes *Serumeiweiß*. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 201. 402—15. 1923. Berlin, Kais. WILH.-Inst. f. Arbeitsphysiol.) WOLFF.

M. Goldwasser, *Über die Beziehungen der im Urin ausgeschiedenen oberflächenaktiven Stoffe zur Harnsäure*. (Zugleich ein Beitrag zur Atophanwirkung.) (Vgl. S. 692.) Die Ausscheidung von Harnsäure u. der oberflächenakt. Stoffe verläuft im allgemeinen parallel. Nach Atophan tritt — im Gegensatz zu seiner Wrkg. auf die Harnsäureausscheidung — eine beträchtliche Verminderung der oberflächenakt. Stoffe im Harn ein. Purinreiche Ernährung vermehrt die Harnsäure wie die oberflächenakt. Stoffe im Harn. (Biochem. Ztschr. 143. 323—32. 1923. Berlin, Univ.) WOLFF.

A. Eckstein, *Einfluß qualitativer Unterernährung auf die Funktion der Keimdrüsen*. Bei Ratten wurden nach qualitativer Unterernährung (Mangel an Fett, Vitamin A u. P) neben schweren Veränderungen an bestimmten Organen eine Atrophie der Hoden, Versagen der Spermiogenese u. mkr. degenerative Erscheinungen auch an den Zwischenzellen festgestellt. An den Ovarien wurde unter denselben Bedingungen keine wesentliche Beeinträchtigung der Funktion festgestellt. Trotzdem kommt es bei dem schlechten Allgemeinbefinden der Tiere nicht zur Konzeption. Männliche u. weibliche Keimdrüsen sind verschieden stark gegen die Schädigung durch Unterernährung empfindlich. Der qualitativen Unterernährung (Vitaminmangel) kann keine spezif. Wrkg. zugesprochen werden; sie wirkt nur durch die Allgemeinschädigung des Organismus. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 201. 16—24. 1923. Freiburg, Univ.-Kinderklin.) ARON.

J. Argyll Campbell, *Kohlensäurespannung und Sauerstoffverbrauch während künstlicher Atmung, Acidosis und Alkalosis*. Durch künstl. Atmung nimmt in der unter die Haut injizierten Luftblase die CO_2 -Spannung ab bis 21, in der Bauchhöhle bis 12, im Arterienblut bis 7,5 mm. Der O_2 -Verbrauch nimmt zu, das Leberglykogen ab. — Durch intravenöse Zufuhr von NaHCO_3 nimmt unabhängig vom Atemzentrum O_2 -Verbrauch u. CO_2 -B. zu, von HCl im Gegenteil ab. (Journ. of Physiol. 57. 386—94. 1923. Hampstead.) MÜLLER.

Robert Gesell, *Kohlensäure und das Dicarboxylation als spezifische Atmungsereger*. Die Annahme einer spezif. atmungserregenden Eigenschaft von HCO_3' wird abgelehnt. Als Erklärung für die Wrkg. von intravenös injiziertem NaHCO_3 wird angenommen, daß die Dissoziation der Kohlensäure abnimmt, also gel. CO_2 u. undissoziierte H_2CO_3 vermehrt werden, die leicht in die Zellen eindringen u. so innerhalb derselben eine Säurewrkg. ausüben, obwohl die $[\text{H}']$ des Blutes vermindert ist („Acidosis mit Alkalämie“). Einfache Diffusionsverss. mit Carbonatpufferlsgg. ohne Membran zeigten sauren Effekt von relativ alkal. Lsgg. mit hoher CO_2 -Spannung sogar gegenüber verhältnismäßig sauren Lsgg. mit niedriger CO_2 -Spannung. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 20. 345—48. 1923. St. Louis [Miss.], WASHINGTON Univ. school of med.; Ber. ges. Physiol. 20. 305—6. Ref. SCHOEN.) SP.

Emil Abderhalden, *Fortgesetzte Studien über die Beeinflussung der Entwicklung von Kaulquappen durch Verbindungen mit bekannter Struktur*. (Vgl. ABDERHALDEN u. SCHIEFFMANN, PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 198. 128; C. 1923. I. 1338.)

Ganz reines 3,5-Dijod-l-tyrosin übt die charakterist. Schilddrüsenwrkg. aus; weiter wurde aber beobachtet, daß eine einmalige Darreichung von Schilddrüsensubstanzen, bezw. von 3,5-Dijod-l-tyrosin zu Beschleunigung der Metamorphose u. Hemmung des Wachstums führen kann, so daß sich hierfür typ. Tiere entwickeln. Mit 3,5-Dijod-d-tyrosin traten zu einer Zeit, zu der die 3,5-Dijod-l-tyrosintiere schon alle eine deutliche Einw. auf ihre Entw. aufwiesen, noch keine besonderen Erscheinungen auf, sondern erst bedeutend später. Die verzögerte u. auch verminderte Wrkg. der d-Verb. beruht vielleicht auf nicht völliger opt. Reinheit; vielleicht sind die völlig reinen opt. Isomeren überhaupt unbekannt; die Darstellungsart schließt Racemisierung nicht aus, begünstigt sie eher. Vielleicht hat die reine d-Verb. an sich überhaupt keine Wrkg. in dieser Richtung. Für eine mögliche Umlagerung der d- in die l-Form fehlen alle Unterlagen. Mit Jod in Ionenform (KJ) konnte häufig gar keine Einw. festgestellt werden. Da außerdem 3,5-Dijod-d-tyrosin ganz erheblich weniger wirksam ist als die l-Form, kommt bei der Wrkg. höchstwahrscheinlich das ganze Mol. als solches in Frage. Bei weiteren Verss. mit l- bezw. d-Tyrosin u. gleichzeitig KJ zu gleichen Teilen waren mit der d-Form keine ausgesprochenen Wrkgg. zu erzielen, mit der l-Verb. aber wiederholt ganz charakterist., die vielleicht auf Synthese zu 3,5-Dijod-l-tyrosin im Organismus zurückzuführen sind. So wäre auch die nur bisweilen auftretende Wrkg. von KJ allein erklärlich, wobei dann der Organismus das l-Tyrosin selbst stellt. 2,4,6-Trijodphenol erwies sich als sehr giftig u. ohne gewünschte Wrkg. *Dijod-l-tryptophan* (Stellung der J-Atome noch ungeklärt) ist auch ziemlich giftig; nach Wochen ähnliche, aber viel schwächere Wrkgg. wie mit Dijod-l-tyrosin, die vielleicht nicht auf die intakte Verb. zu beziehen sind, sondern auf B. einer neuen, wirksamen Verb. im Organismus (*Thyroxin*?) oder Abgabe von J, das dann zum Aufbau von 3,5-Dijod-l-tyrosin verwandt werden kann.

Versuche. 3,5-Dijod-l- bezw. d-tyrosin aus l- bezw. d-Tyrosin in ca. 2,5 Mol. 2,5%ig. NaOH bei 0° mit 4 Atomen J portionsweise unter Schütteln; vom auftretenden gelben bis braunen, krystallin. erscheinenden Nd. sofort abfiltrieren, mit eiskaltem W. waschen, bis Filtrat hellgelb. Aus der Jodierungslauge fällt zum Teil schon während des Filtrierens weiteres Jodprod. krystallin., Rest nahezu quantitativ durch vorsichtiges Ansäuern mit Eg.; 2—3 mal aus W. von 85—90°; farblose, wetzsteinförmige Nadeln, F. 202° (unkorr.) unter Aufschäumen; $\alpha_D^{19} = +$ bezw. $-2,9^{\circ}$ ($+0,05^{\circ}$) in 4%ig. HCl zu etwa 5% gel. — Da Verss. zur Jodierung des *Tryptophans* in saurer u. neutraler Lsg. fehlschlügen, Vorgehen wie oben beim Tyrosin bei rotem Licht; 2 Atome J angewandt, bei größeren Mengen J Zers.; mit Eg., auch verd., braunes bis gelbes Gel, 2 mal mit Tierkohle umgel.; amorphes Pulver. dunkelt bei 120°, sintert bei 150°, zers. gegen 168° (Gasentw.), J erst über 300° abgegeben. In Alkali, verd. Säuren hellgelb l., mit Säure wieder fällbar; erst starke Säuren machen J frei. Aus Lsg. in Eg. durch Verd. mit W. unverändert als Gel ausgeflockt; in A., Ä., Bzl., Chlf., Essigester, PAe. unl., auch bei starkem Erhitzen in diesen Lösungsm. wird kein J frei, das aber von Na₂S₂O₈ nach einiger Zeit an sich genommen wird. Die verd. schwefelsaure Lsg. gibt mit HgSO₄ jodhaltigen Nd. Keine Indolrk. mit Glyoxylsäure. Isonitrilrk. positiv. $\alpha_D^{30} = -25,70$ in 4%ig. HCl. Nach der Jodbest. 2 Atome J im Mol. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 201. 432—44. 1923. Halle a/S., Univ.)

WOLFF.

Rudolf Ehrenberg und Wilhelm Liebenow, *Über chemische Altersveränderungen der menschlichen Placenta. Ein Beitrag zur Frage des Geburtseintritts.* Mit steigendem Alter der Placenta wächst ihr Gehalt an Monoaminosäuren, Melanoidinen, vielleicht auch an *Histidin*; es fällt der Gehalt an *Prolin* + *Oxyprolin* + *Tryptophan* (nach VAN SLYKE) u. namentlich an *Arginin*. Für diese Tendenzen ist die Zeit um den 7. Monat deutlich markiert, die Kurven werden von da an

steiler oder flacher. (PFLÜGERS Arch. der Physiol. 201. 387—92. 1923. Göttingen, Univ.) WOLFF.

E. Glanzmann, *Die Rolle der akzessorischen Wachstumsfaktoren (Vitamine A und B) bei der Biochemie des Wachstums*. Eine Wachstumsnahrung muß vor allem den Ansatz von W., Quellung der Zellen ermöglichen. In den „Quellungsring“ der Nahrung, W., Eiweiß, Salze u. Kohlenhydrate, von denen jedes Glied unentbehrlich ist, gehören die Vitamine als in erster Linie für regelrechten Hydratationsgrad des Protoplasmas erforderlich. Vf. faßt sie als Peptisatoren auf, die den Dispersitätsgrad der Eiweißkörper steigern. Die Organe vitaminfrei ernährter Ratten zeigen in der Tat im Vergleich mit denen gesunder sehr kleine Zellen. Wird der Quellungsring durch Fortnahme des Salzgemisches unterbrochen, so erfahren vitaminfrei ernährte Tiere sofort Gewichtsabnahme, solche mit vitaminhaltiger Kost erst nach einigen Tagen. (Monatsschr. f. Kinderheilk. 25. 178—200. 1923; Ber. ges. Physiol. 20. 292. Ref. WIELAND.) SPIEGEL.

Emil Abderhalden, *Weitere Beiträge zur Kenntnis von organischen Nahrungstoffen mit spezifischer Wirkung*. 29. Mitteilung. (28. vgl. ABDERHALDEN u. WERTHEIMER, PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 199. 352; C. 1923. III. 688.) Im wesentlichen sind nach ihrer Wrkg. drei Gruppen bisher unbekannter Nahrungstoffe abgrenzbar: Die *Wachstumsstoffe*, die *Atmungsstoffe* u. die *Erhaltungstoffe*; dazu kommen die einstweilen noch als *antiskorbut. Stoffe* benannten Prodd.; diese Bezeichnungen erscheinen geeigneter als die Ausdrücke *Vitamine A, B, C, D*. Die Best. der Ggw. dieser einzelnen Stoffe wird erläutert. Bei Prüfung auf Wachstumsstoffe muß eine durchaus ausreichende Grundnahrung vorhanden sein, in der nur die zu prüfenden Stoffe fehlen. Bei der an sich leichten Prüfung auf Ggw. von Atmungsstoffen muß beachtet werden, daß viele ihrer Konst. nach bekannte Stoffe ebenfalls die *Atmung* anzuregen vermögen u. daher beim speziellen Vers. auszuschließen sind. Bei Prüfung auf Erhaltungstoffe ist zu beachten, daß z. B. Tauben, die bei ausschließlicher Ernährung mit geschliffenem Reis ständig an Körpergewicht verlieren, bei Zusatz z. B. von *Casein* oder *Hefeautolysat* annähernd im Gleichgewicht zu erhalten sind; dagegen kommt ein wesentliches Ansteigen des Gewichts durch Verabreichung von Hefeautolysat nicht zustande, vielleicht infolge Mangels an bekannten Nahrungstoffen. Bei Zusatz von *Eisen* ist ein eindeutiger Erfolg nicht wahrnehmbar, dagegen erfolgt teilweise ein Anstieg des Gewichts durch Zugabe von *Eisen + Glutaminsäure + Tryptophan + Histidin*. Verss., aus der Hefe die wirksamen Stoffe möglichst vollwertig auszuziehen u. dann nach ihrer Wrkg. zu trennen, ergaben, daß verd. HCl u. 5% ig. Milchsäure einen Teil auszieht; ein anderer bleibt ungel. zurück. Außerdem treten durch dieses Ausziehen Veränderungen an den wirksamen Stoffen ein, da derart ausgezogene Hefe + Auszug vereint schwächer wirken als nicht so vorbehandelte Hefe. — Die antiskorbut. Stoffe gehören vielleicht in die Gruppe der Erhaltungstoffe. Die Skorbuterscheinungen beruhen vielleicht auf einer Veränderung bestimmter Zellen infolge mangelhafter Ernährung oder Stoffwechselstörung (Kohlenhydratstoffwechsel?). Bei Meerschweinchen, bei denen durch Ernährung nur mit angefeuchteter Gerste Gewichtsabfall eingetreten war, ergab Zugabe von konserviertem Gemüse (Spinat, Karotten) Hemmung des Gewichtsabfalls u. auch Zunahme, jedoch nicht bis zum Anfangsgewicht, Zusatz von frischem Gemüse dagegen ein rasches Ansteigen. Konserven sind also dem frischen Gemüse unterlegen. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 201. 416—31. 1923. Halle a/S., Univ.) WOLFF.

Stefan Ederer und Eugen Kramár, *Die inaktivierende Wirkung der Reduktion auf die Vitamine. Ein Versuch zur Erklärung des Milchnährschadens als eine „endogene Avitaminose“*. Alkoholische Auszüge von Malzextrakt oder Trockenmilch, die den Entfärbungsprozeß des Methylenblaufarbstoffes durch Zellen mächtig fördern

verlieren durch 3—4 Stdn. fortgeführte Reduktion mit Al-Amalgam einen Teil dieser fördernden Wrkg. Eine nur $\frac{1}{2}$ -std. Red. steigert dagegen die fördernde Wrkg. Bei intensiver Red. können also Vitamine allmählich zerstört werden. Starke Red. im Darm kann zur Ausscheidung heller Stühle mit relativer Urobilinarmut u. durch Vitaminzerstörung zu einer Vitaminarmut führen, die endogen bedingt ist. So wird die Entstehung des sog. Milchnährschadens der Säuglinge erklärt. (Klin. Wchschr. 2. 2277—78. 1923. Budapest, Ungar. ELISABETH-UNIV.) ARON.

Franz Groebfels, *Unzureichende Ernährung und Hormonwirkung*. VI. Mitteilung. Otto Sohluns, *Untersuchungen über den Einfluß einiger unspezifischer Nahrungstoffe auf das Wachstum und die Entwicklung von Froschlarven*. (V. vgl. GROEBBELS, Ztschr. f. Biologie 78. 7; C. 1923. III. 83.) Die Zulage von vitaminhaltiger Trockenmilch bzw. Trockeneigelb auf die mit vitaminfreiem Piscidin gefütterten kleinen Froschlarven entspricht der Wrkg. einer Zulage von Thymussubstanz zu einer gleichen unzureichenden Ernährung. Die Wrkg. der Thymusdarreichung bei gleichzeitiger unzureichender Ernährung ist daher nicht auf spezif. Hormone zurückzuführen. Bei älteren Froschlarven, deren Größe zu Versuchsbeginn schon über 30 mm betrug, waren die Wrkgg. der Zulagen unspezif. vitaminhaltiger Nahrungsstoffe nicht zu beobachten. — Jodierte Trockenmilch bzw. jodiertes Eigelb wirken auf Wachstum u. Entw. der Froschlarven hemmend u. erzeugen typ. Geigenformen, wie sie bei Schilddrüsenfütterung auftreten. (Ztschr. f. Biologie 79. 121—24. 1923. Hamburg, Univ.) ARON.

Emil Abderhalden und Ernst Wertheimer, *Weitere Versuche über Autoxydationen*. VI. Mitteilung. (V. vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 200. 176; C. 1923. III. 1290.) Durch die Annahme, daß die sogen. Autoxydation des Cysteins eine Metallkatalyse sei (vgl. WARBURG u. SAKUMA, PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 200. 203; C. 1923. III. 1290), ist das Problem der Autoxydation des Cysteins noch nicht endültig gelöst. Namentlich ist nicht erwiesen, daß in den Zellen dieser Vorgang in Frage kommt. Cystin beschleunigt die Autoxydation des Cysteins. Die HCN greift wahrscheinlich am System Cystein—Cystin an u. nicht am System Cystein—Eisen—Blausäure. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 200. 649—54. 1923. Halle a/S., Univ.) WOLFF.

Emil Abderhalden und Ernst Wertheimer, *Weitere Studien über Autoxydationen*. VII. Mitteilung. (VI. vgl. vorst. Ref.) Auch bei der glatten Muskulatur nimmt bei Kontraktion, besonders Starre, die Nitroprussidrk. zu, was auf B. von SH-Gruppen zurückzuführen ist. Enervierte Muskulatur zeigt keine große Abweichung im Verh. Ca-Ion (CaCl₂) steigert die Rk., ebenso auffallend stark die Einw. von Pepsin-HCl, dagegen nicht akt. Trypsin. Verss., die die SH-Gruppen tragenden Verbb. durch Dialyse aus der Verdauungsfli. zu entfernen, gaben ein negatives, aber nicht eindeutiges Resultat. — Na₂AsO₄ hemmt deutlich die Autoxydation des Cysteins, As₂O₃ bei schwach alkal. Rk. nicht. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 201. 626—28. 1923. Halle.) WOLFF.

Robert K. S. Lim, *Die Frage des Magenhormones*. Magensafttreibende Wrkg. wurde in Extrakten der Pylorusschleimhaut bestätigt, Extrakte der Kardias u. Duodenalschleimhaut waren weniger wirksam, Fundusextrakte von sehr geringer, Extrakte von Jejunum u. Ileum ohne Wrkg. Histamin wirkt auch intravenös sekretionsfördernd, Adrenalin hemmt die Wrkg. der genannten Substanzen nicht, scheint aber den Ausfluß aus dem Magen zu verzögern, bei einigen Individuen regte es die Sekretion an. Vermutlich wird die sekretionserregende Substanz, das Gastrin, aus den Schleimzellen extrahiert. Im Blute gefütterter Tiere findet sie sich nicht. (Quart. Journ. of exp. physiol. 13. 79—103. 1922. Edinburgh, Univ.; Ber. ges. Physiol. 20. 303. 1923. Ref. SCHEUNERT.) SPIEGEL-

K. Scheer und F. Müller, Über den Mechanismus der Gärungsvorgänge im Darm des Säuglings. Die gärungsfördernde Wrkg. von Eiweiß ist eine Pufferwrkg. Ist die Pufferung einer Lsg. so groß, daß aller Zucker vergoren ist, ehe die Endacidität erreicht wird (vgl. SCHEER, Biochem. Ztschr. 130. 545; C. 1922. III. 890), so beginnt Eiweißspaltung durch den Colibacillus u. damit Alkalisierung. Die Vorgänge im Darm sind somit durch den Quotienten Gärsubstrat : Pufferungsvermögen beeinflusst. Durch Erhöhung der Pufferung (Kuhmilch) oder durch Verminderung des Zuckers läßt sich saurer Stuhl alkalischer machen u. umgekehrt. (Monatsschrift f. Kinderheilk. 24. 479—86. 1923; Ber. ges. Physiol. 20. 304. Ref. DEMUTH.)

SPIEGEL.

Emil Abderhalden, Neue Gesichtspunkte über die Bedeutung der Säure und des Alkalis der Verdauungssäfte für den Abbau von Polysacchariden und Proteinen und deren nächsten Abkömmlingen. In den Molekülkomplexen der Polysaccharide u. der Proteine spielen Ringbildungen eine große Rolle. Vergleichende Verss. unter Anwendung verschiedener Diketopiperazine u. Magensaft bezw. Pepsin-HCl auf der einen Seite u. der entsprechenden Konz. von HCl auf der anderen, ferner von Pankreas- u. Darmsaft unter Anwendung einer Alkalinität, wie sie im Darmkanal zu finden ist, auf der einen Seite, u. der entsprechenden Alkalikonz. auf der anderen, haben ergeben, daß eine fermentative Beschleunigung der Aufspaltung der verwendeten Anhydride nicht stattfindet. Diketopiperazine, die mit Aminosäuren verknüpft sind, zerfallen unter Alkaliwrkg. besonders leicht unter B. von Polypeptiden. Keine Beobachtung spricht dafür, daß besondere Fermente für die Aufspaltung von Ringsystemen in den Verdauungssäften vorhanden sind. Diese greifen erst ein, nachdem die Ringsysteme aufgesprengt u. offene Ketten gebildet sind. Bei der Aufspaltung der Ringsysteme haben vielmehr H- u. OH-Ionen im Verdauungskanal eine bedeutsame Aufgabe zu erfüllen. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 201. 1—2. 1923. Halle, Physiol. Univ.-Inst.)

ABON.

L. Emmett Holt und Helen L. Fales, Calciumresorption bei fettarm ernährten Kindern. (Vgl. Amer. Journ. of dis. of childr. 23. 471 ff.; C. 1923. I. 260.) In 5 von 7 Fällen wurde bei fettarmer Kost von gesunden Kindern weniger Ca resorbiert als bei fettreicher. Die Verteilung des Fettes im Stuhl auf Neutralfett, Fettsäuren u. Seifen zeigte in beiden Fällen keine bemerkenswerten Unterschiede. (Amer. Journ. of dis. of childr. 25. 247—56. 1923. New York, ROCKEFELLER Inst. f. med. res.; Babies' Hosp.; Ber. ges. Physiol. 20. 296. Ref. FREUDENBERG.)

Alfred T. Shohl, Die quantitative Bestimmung der Alkaliretention während des Wachstums. Durch Best. der gesamten zugeführten u. abgeschiedenen Säure- u. Basenmengen wurde an zwei mit Kuhmilch, W. u. Zucker ernährten Kleinkindern der Säure-Basenumsatz ermittelt. In beiden Fällen fand sich eine Basenretention von 1,1 Milliäquivalenten pro kg, wovon 0,2 zur Eiweißvermehrung, 0,4 für die Alkalireserve, 0,54 zum Knochenbau verbraucht werden. Bei Darreichung von 250 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl wurden von dem einen Kind (9 kg) nur 6,7, nach Darreichung von 4 g NaHCO₃ von dem anderen (5½ kg) 11,4 Milliäquivalente Basen zurückbehalten. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 20. 139—40. 1922. New Haven, YALE Univ. school of med.; New Haven Hosp.; Ber. ges. Physiol. 20. 295. 1923. Ref. ZOCHER.)

SPIEGEL.

A. V. Hill und Hartley Lupton, Muskelarbeit, Milchsäure und die Sauerstoffversorgung und -ausnutzung. Anwendung der Ergebnisse von HILL (vgl. HARTREE u. HILL, Journ. of Physiol. 56. 367; C. 1922. III. 1098) u. von MEYERHOF (vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 195. 22; C. 1922. III. 1235) auf menschliche Muskelleistung. Bei anhaltender Körperleistung (Flachrennen, Springen) steigt mit wachsender Arbeitsleistung der O₂-Verbrauch bis zu einem Maximum (4 l O₂ in 1 Sekunde bei athlet. Personen); wird die Geschwindigkeit noch weiter gesteigert,

so wird nach beendeter Arbeit ein Überschuß von O_2 aufgenommen, indem angehäuften Milchsäure in der gekoppelten Erholungs- u. teils verbrannt, teils resynthetisiert wird. Aus der Menge Extra- O_2 wird berechnet, daß bei einem 70 kg schweren Menschen in ca. 25 kg Muskeln bis 100 g Milchsäure angehäuften sind. Bei Flachrennen unterhalb der maximalen O_2 -Kapazität wird ein stationärer Zustand erreicht mit Konstanz des O_2 -Verbrauchs pro Sek., wobei die gebildete Milchsäure jeweils ganz verschwinden kann (respirator. Quotient = 1). Bei Aufnahme von Extra- O_2 steigt dagegen der scheinbare respirator. Quotient durch Austreibung von CO_2 durch Milchsäure enorm an, u. im späteren Stadium der Erholung kommt es, indem Alkali durch Verbrennung von Milchsäure frei wird, zu CO_2 -Tension. Bei zunehmender Laufgeschwindigkeit steigt das O_2 -Bedürfnis in parabol. Kurve an. (Quart. Journ. of med. 16. 135—71. 1923. Manchester, Physiol. Lab.; Ber. ges. Physiol. 20. 193. Ref. MEYERHOF.) SPIEGEL.

Alessandro Basilio, *Die Wirkung des Phenollipoids N auf den Stickstoffstoffwechsel*. Außer antibakterieller u. antitox. Wrkg. hat das Phenollipoid N, das nach PLIAZZA aus Eidotter hergestellt wurde, auch die dem Lecithin vielfach zugeschriebene eiweißsparende Wrkg., die sich in vermehrtem Eiweißansatz bei an N gleichbleibender Kost zeigte. (Ann. di clin. med. 12. 114—23. 1922. Palermo, Univ.; Ber. ges. Physiol. 20. 189—90. 1923. Ref. SCHMITZ.) SPIEGEL.

Leon Asher, *Beiträge zur Physiologie der Drüsen*. 56. Ernst Gutknecht, *Über den Einfluß der Milz auf die Acetonurie beim Hunde, ein Beitrag zur Lehre von der Wechselschwirkung zwischen Milz und Leber*. (54. vgl. Biochem. Ztschr. 133. 373; C. 1923. III. 322.) Bei n. Hunden ist durch reine Eiweiß- u. Fettfütterung unter Ausschluß der Kohlenhydrate eine gesteigerte B. von Aceton zu erreichen. Bei Fehlen der Milz ist bei gleicher Ernährung die Acetonausscheidung deutlich gegenüber der von n. Tieren vermindert. Die Milz wirkt demnach aktivierend auf die Acetonbildung, somit auch auf die Funktionen der Leber. (Biochem. Ztschr. 137. 439—49. 1923. Bern, Univ.) WOLFF.

E. S. London, *Zur Kenntnis des intermediären Stoffwechsels*. I. Mitteilung. *Die angiostomische Methodik*. Das neue Verf. ist für Studien über intermediären Stoffwechsel u. innere Sekretion geeignet. Wesentlich ist, daß jedes Organ für sich beobachtet werden kann bei voll erhaltener physiol.-anatom. Funktion u. Lage unter Weiterbestehen n. Lebensbedingungen des Versuchstieres. Im Prinzip handelt es sich um eine „vasculäre Polyfistelmethode“. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 201. 360—61. 1923. Petrograd, Inst. f. exp. Med.) WOLFF.

Nina Kotschneff, *Zur Kenntnis des intermediären Stoffwechsels*. II. Mitteilung. *Wanderung durch die Bahn des intermediären Stoffwechsels der durch den Dünndarm aufgesaugten Glucose gleichwie des Jodkaliums und der Verdauungsfermente*. (I. vgl. vorst. Ref.) Bei genügender Fütterung eines Hundes mit Weißbrot kann das Blut aus dem Dünndarm ca. 2mal mehr Zucker resorbieren, als es in nüchternem Zustande enthält. Die Leber hält fast allen aus dem Dünndarm stammenden Zucker zurück, doch dringt in der 1. Stde. der Verdauung ein geringer Teil dieses Zuckers durch die Leber in den allgemeinen Blutstrom, wo er frei kreist. Die Verteilung des JK in der Blutbahn wird in einer Tabelle mitgeteilt. Über die Resorption der Verdauungsfermente sind die Unterss. noch nicht abgeschlossen. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 201. 362—68. 1923. St. Petersburg, Inst. f. exp. Med.) WOLFF.

F. Bertram und A. Bornstein, *Über Umstimmung der Reaktion des Zuckerstoffwechsels auf Adrenalin*. Die von VOGEL u. BORNSTEIN (Biochem. Ztschr. 126. 56; C. 1922. I. 771) beschriebene „dissimilator. Umkehr“ zwischen *Pilocarpin* u. *Adrenalin* konnten Vff. im Prinzip bestätigen. Subcutane Injektionen von wss. Nebennierenrindentrakten mit bestimmtem Adrenalinegehalt ergeben in der 1. Stde.

eine Hemmung der bei gleichen Adrenalinmengen gewöhnlich auftretenden Hyperglykämie; diese Hemmung kann durch *Atropin* vermindert werden. Die gleiche Hemmung tritt auch bei *Serum* u. Adrenalin auf, u. zwar wirkt artfremdes Serum stärker als arteigenes; noch ausgesprochener wirkt *Casein*. In allen genannten Fällen wirken also die Eiweißkörper. Auch die Hemmung durch *Casein* wird von *Atropin* aufgehoben. Längere Vorbehandlung mit *Casein* führt zu einer Umstimmung des Organismus, so daß statt Hemmung die Adrenalinhyperglykämie vielleicht sogar stärkere Grade erreicht als im n. Vers. Die *Pilocarpin*hyperglykämie wird in keiner Weise, die *Erstickung*hyperglykämie höchstens zu einem geringen Teil durch *Casein* gehemmt. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 37. 132—50. 1923. Hamburg, Univ.) WOLFF.

Curt Hornemann, *Über den Zuckerstoffwechsel phloridzindiabetischer Hungerhunde nach Zufuhr von Dextrose und Lävulose*. Bei solchen Tieren reagiert der Blutzucker auf Lävulosegaben wie bei leberinsuffizienten Menschen mit abnorm hohem Anstieg, wohl infolge der Fettinfiltration der Leber. In der ersten $\frac{1}{2}$ Stde. nach Lävulose- bzw. Dextrosefütterung findet trotz steigenden Blutzuckers kein Glykogenansatz statt, der auch in der zweiten $\frac{1}{2}$ Stde. minimal ist oder fehlt. Respirationsverss. zeigen, daß bei solchen Tieren Lävulose u. besonders Dextrose schwerer verbrennen als beim n. Hunde trotz gleichen oder höheren Anstiegs des Blutzuckers. Es scheinen hier keine Beziehungen zwischen Glykogenansatz u. Verbrennung der Kohlenhydrate zu bestehen. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 37. 56—67. 1923. Hamburg, Univ.) WOLFF.

Naomi Kageura, *Über den Einfluß der Eiweiß-Fettdiät auf den Kohlenhydratstoffwechsel*. I. Bei stets mit kohlenhydratreicher Kost ernährten Personen stieg der Blutzuckergehalt, wenn eine Kost aus Fleisch, Fett u. kohlenhydratarmer Gemüse gereicht wurde, sank wieder bei Reiszulage. Gewöhnung trat bei längerer Darreichung der kohlenhydratarmer Kost nicht ein.

II. Bei gesunden Hunden wird durch Eiweiß, sowie durch Fett die Assimilationskraft für Kohlenhydrate wesentlich verringert, durch Zulage von Reis wieder gesteigert.

III. Nach eiweiß- u. fettreicher, kohlenhydratarmer Kost steigt beim gesunden Menschen der Gehalt an Acetonkörpern im Blute u. nimmt die Assimilationskraft für Zucker ab. Beide Erscheinungen sind aber voneinander unabhängig, da die erste nur bei erstmaligem Vers. auftritt, im Wiederholungsfalle fehlt oder nur sehr gering ist. Beim Hunde ist unter den genannten Bedingungen Vermehrung der Acetonkörper gering oder gar nicht vorhanden. Die Alkalireserve bleibt bei Mensch u. Hund durch die Eiweiß-Fettdiät unbeeinflusst. (Journ. of biochem. 1. 333—46. 389—404. 1922. 2. 341—49. 1923. Tokyo, Univ.; Ber. ges. Physiol. 20. 297—98. Ref. KAPFFHAMMER.) SPIEGEL.

A. Bornstein und W. Griesbach, *Über Zuckerverbrennung in der künstlich durchbluteten Leber*. I. Mitteilung. *Wirkung von Adrenalin und Pilocarpin*. Die bei der Durchblutung glykogenhaltiger Lebern auftretende B. von *Milchsäure* wird durch Adrenalin gehemmt. Der aus der Leber ausgeschüttete Zucker kreist im Blute, ohne zu *Milchsäure* abgebaut zu werden. *Pilocarpin* mobilisiert nicht das Leberglykogen. Die CO_2 -Kapazität nimmt bei Adrenalinzusatz zunächst nicht ab. Es tritt Hyperglykämie auf, bevor eine Säuerung des Blutes eintritt. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 37. 33—42. 1923. Hamburg, Univ.) WOLFF.

Kurt Holm, *Über die Verbrennung reiner Kohlenhydrate im Organismus*. Die früheren Angaben (vgl. BORNSTEIN u. HOLM, Biochem. Ztschr. 130. 209; C. 1923. I. 1289) über *Glucose*- u. *Lävulose*verbrennung beruhen nicht auf individuellen Unterschieden der Versuchspersonen, sondern sind auf den Zuckerarten begründet. Beim Hunde gleiches Verh. *Milchzucker* bewirkt eine geringe oder keine Steigerung des

Blutzuckers. Nach Zufuhr von 100 g per os setzt erst nach 1 Stde. eine mäßig vermehrte Kohlenhydratverbrennung ein, aber nicht entfernt so stark wie bei Glucose u. Lävulose. Myxödem oder Schilddrüsenverabreichung bei n. Personen ist ohne Einw. auf die Glucoseverbrennung. NaHCO_3 , 2—10 g per os, ist ohne Einfluß auf den respirator. Quotienten. Direkte Einführung von Glucose ins Duodenum wirkt wie stomachale Zufuhr. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 37. 43—55. 1923. Hamburg, Univ.) WOLFF.

Shiro Tsubura, *Beiträge zur Kenntnis der inneren Sekretion der Keimdrüsen*. I. Mitteilung. *Keimdrüsen und Kohlenhydratstoffwechsel*. Kastration ändert bei Kaninchen nicht merklich den Nüchternwert des Blutzuckers; bei geschlechtsreifen Tieren kommt es zu einer Herabsetzung der alimentären u. parenteralen Zuckertoleranz, die erst nach ca. 3 Wochen manifest wird, lange andauert u. geschlechtsunspezif. ist. Gleiche Erscheinungen treten nach einseitiger Samenstrangunterbindung u. gleichzeitiger Exstirpation des Hodens der anderen Seite sowie nach doppelseitiger Unterbindung, auch nach Röntgenbestrahlung der Keimdrüsen auf; sie beruhen auf Degeneration der spermatogenen Zellen, die demnach am Kohlenhydratstoffwechsel beteiligt zu sein scheinen. Die gesenkte Zuckertoleranz kann durch Transplantation von Keimdrüsen, aber nur eine Zeitlang wieder erhöht werden. Verfütterung von Drüsensubstanz oder Injektion von Drüsenextrakt sind ohne Einw. auf diese Toleranz. Die B. von Glykogen aus Zucker u. die Zuckermobilisierung aus Glykogen in der Leber scheinen bei den kastrierten Kaninchen langsamer zu erfolgen als bei n. Die Kastration scheint die Menge der *Blutamylase* nicht zu verändern, bezgl. der Blutglykolyse in vitro tritt eine langsame Verminderung der Reduktionskraft, zumindest in den ersten 3—6 Stdn. nach Blutentnahme, ein. Die Adrenalinhyperglykämie ist bei kastrierten Männchen wie Weibchen verstärkt; ebenso nach *Diuretin* u. *Pituitrin* intravenös. *Schilddrüsenfütterung* ändert zwar ebenso wie bei n. Tieren kaum den Blutzuckerspiegel, erhöht aber im Gegensatz zu den Kontrollen die Zuckertoleranz. Nach der Kastration wird die Niere leichter für Zucker durchlässig; die Phenolsulfonphthaleinausscheidung ist zeitlich verspätet. (Biochem. Ztschr. 143. 248—90. 1923. Tokio, Univ.) WOLFF.

Shiro Tsubura, *Beiträge zur Kenntnis der inneren Sekretion der Keimdrüsen*. II. Mitteilung. *Keimdrüsen und respiratorischer Gaswechsel*. (I. vgl. vorst. Ref.) Nach der Kastration männlicher wie weiblicher Kaninchen tritt eine Verminderung des respirator. Gaswechsels ein. Operationen wie im vorst. Ref. wirken ebenso. Ersatztherapie ist von der oben geschilderten Wrkg. Schilddrüsenfütterung steigert wie bei n. Tieren den Gaswechsel ohne merkl. Störung der Zuckerverbrennung. (Biochem. Ztschr. 143. 291—322. 1923. Tokio.) WOLFF.

Otto Hochfeld, *Über den Einfluß von Kalk- und Kalisalzen auf den Blutzucker*. Bei Hunden steigt nach intravenöser Injektion von CaCl_2 der Blutzucker ganz schwach an, nach KCl fällt er etwas ab. Eine dem Sympathicus analoge Wrkg. des Ca auf den Zuckerstoffwechsel war durch intravenöse Injektion nicht zu erzielen. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 37. 119—22. 1923. Hamburg, Univ.) WOLFF.

Martin Engländer, *Zur Wirkungsstärke der Neutralsalze: Na-, K-, Ca und Mg-Chlorid auf oxydative Vorgänge*. (Vgl. Wien. klin. Wchschr. 36. 310; C. 1923. III. 86.) Die Neutralsalze NaCl , KCl , MgCl_2 u. CaCl_2 beschleunigen oxydative Prozesse. Am stärksten wirkt CaCl_2 , dann folgt MgCl_2 , noch schwächer wirken NaCl u. KCl , zwischen denen kein Unterschied in der Wrkg. besteht. (Wien. klin. Wchschr. 36. 845—46. 1923. Wien.) FRANK.

F. Knoop und N. Okada, *Das Verhalten des Pseudoleucins im Tierkörper. Ein Beitrag der Frage der Acetylierung der Aminosäuren*. (Vgl. KNOOP, Klin. Wchschr. 2. 60; C. 1923. III. 84.) Während Phenylaminobuttersäure im Organis-

mus asymmetr. acetyliert wird, konnte bei Verfütterung von 12 g *Pseudoleucin* in 2 Tagen ein Acetylprod. im Harn nicht isoliert werden. Die Substanz wurde asymmetr. angegriffen, die d-Komponente verbrannt, die l-Stereomere ausgeschieden. Sie konnte als *Toluolsulfopseudoleucin*, F. 238°, isoliert werden. Daneben fand sich ein in Ä. l. krystallin. Prod. vom F. 141°, aber in so kleiner Menge, daß eine nähere Charakterisierung vor der Hand nicht möglich war. Phenazeturssäure (F. 141°) war es nicht. — *Acetylpsudoleucin*, durch Kochen von *Pseudoleucin* mit Essigsäureanhydrid in Bzl. u. Umkrystallisieren aus W., F. 234°, wurde nach Verfütterung aus dem Harn in reichlicher Menge, aber in der gleichen inakt. Form, also offenbar unverändert wiedergewonnen. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 201. 3 bis 5. 1923. Freiburg, Univ.)

ARON.

A. Schätti, *Über den Einfluß verschiedener Kohlenhydrate und Aminosäuren auf Blut- und Harnzucker des gesunden Organismus*. Der n. menschliche Organismus reagiert auf orale Zufuhr von 20 g u. mehr *Lävulose* meist mit Steigerung des Blutzuckers, die aber nicht die durch *Glucose* hervorgerufene erreicht; die *Lävulose* wird schneller u. in größerer Menge ausgeschieden als *Glucose*; es kann daher schon nach 20 g Einnahme zu einer qualitativ nachweisbaren Ausscheidung kommen. Die Toleranzgrenze liegt somit niedriger als bei *Glucose*. 20 g *Galaktose* rufen nur eine geringe Steigerung des Blutzuckers hervor; dagegen findet in den ersten 90 Min. eine erhebliche Ausscheidung statt; anscheinend wird dieser Zucker aus dem Blut direkt durch die Nieren abfiltriert. Nach 20 g *Glucose* erfolgt starker Blut- u. Harnzuckeranstieg; die Höchstwerte sind zeitlich gegeneinander verschoben. Die Zuckerausscheidung scheint ein sekretor. Vorgang zu sein. Nach 20 g *Rohrzucker* steigt der Blutzucker ebenso rasch wie nach *Glucose* u. *Lävulose*, aber weniger hoch; der Harnzucker nimmt in der 1. Stde. entsprechend zu, er besteht wohl zu dem größten Teil aus *Lävulose*. Ungel. Zucker ruft eine gleich große, aber verzögerte Ausscheidung hervor. Die Zuckerausscheidung ist unabhängig von der Diurese. 20 g *Lactose* führen zu deutlicher *Hyperglykämie* mit entsprechend vermehrter Ausscheidung, die etwas höher ist als bei *Rohrzucker*, sonst aber den gleichen Verlauf zeigt. 100 g *Stärke* beeinflussen den Blutzucker etwa ebenso wie 100 g *Glucose*; bei Unters. des Harns in kleinen Abständen kann anscheinend öfters *Glucosurie* beobachtet werden. 20 g *Stärke* sind ohne deutliche Einw., ebenso *Alanin*, *Glykokoll* u. unzers. Eiweiß bei peroraler Zufuhr; nach subcutaner Injektion bei Kaninchen steigt aber der Blutzucker, wahrscheinlich infolge *Sympathicusreizes*. *Pepton* u. *Kaffee* sind ohne Einfluß. (Biochem. Ztschr. 143. 201—20. 1923. Zürich, Univ.)

WOLFF.

Fritz Schlag, *Die Ausscheidung von Phenolsulfonphthalein durch den Urin nach intravenöser Injektion in wässriger und Chlorcalciumlösung, nach Lösung in Serum und defibriniertem Eigenblut und nach Verabreichung von Narcoticis*. Die mit Rücksicht auf die Ausscheidungsverhältnisse von *Salvarsan* vorgenommene Unters. ergab bei Injektion von *Phenolsulfophthalein* in CaCl_2 -Lsg. nur geringe Verminderung der Ausscheidung, wesentlich verlangsamte nach narkot. Mitteln (per os oder parenteral), maximale nach *Adrenalin*, Verminderung bei Lsg. in Serum oder defibriniertem Eigenblut. Die geringsten Ausscheidungswerte ergaben sich bei Kombination von *Antipyrin* mit *Narkophin* u. defibriniertem Eigenblut. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 98. 177—84. 1923. Jena, Univ.-Hautklinik.) SPIEGEL.

David I. Macht, *Resorption von Arzneistoffen durch das Auge, Ohr, die Zähne und den Ösophagus*. Beim Hunde erfolgt 2—5 Min. nach Instillation von Lsgg. von *Apomorphin* oder *Morphin* in den *Conjunctivalsack* Erbrechen, nach Verschuß des Tränengangs nach 10 Min. Ebenso erfolgt *Resorption* von *Aconitin*, *Nicotin*, *KCN*, *KJ*, *Kokain*, *Pilocarpin*, *Atropin*. — Auch die Auskleidung des Gehörgangs u. das *Trommelfell* resorbieren *Alkaloide* u. *Carbolsäure*. — Die *Pulpa* resorbiert

sehr schnell, die Ösophagusschleimhaut viel langsamer. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 22. 123—38. 1923. JOHNS HOPKINS Univ.) MÜLLER.

B. A. Houssay und J. T. Lewis, *Studien über die experimentellen Hyperglykämien. Nervöser Mechanismus der Morphinwirkung.* Bei Hunden bewirkt Exstirpation der beiden Nervi splanchnici Minderung der sonst durch subcutane Morphingaben hervorgerufenen Hyperglykämie; Exstirpation der Vagi wirkt antagonist. (C. r. soc. de biologie 89. 1120—22. 1923. Buenos-Aires, Med. Fak.) WOLFF.

Kurt Holm, *Zur Wirkung des Morphiums auf die Zusammensetzung des Blutes und den Kohlenhydratstoffwechsel.* Morphin bewirkt beim Hunde eine Bluteindickung (Anstieg der Hämoglobinwerte u. Erythrocytenzahlen), die zum kleineren Teil auf Wasserverlust, hauptsächlich auf Wasserverschiebung innerhalb des Organismus beruht, bei der das NaCl u. das Eiweiß die Blutbahn verlassen; diese Einw. ist reversibel, sie geht etwa von der 4.—5. Std. an wieder zurück. Der Mechanismus ist verschieden von dem nach *Pilocarpin* (vgl. BOENSTEIN u. VOGEL, Biochem. Ztschr. 118. 1; C. 1921. III. 1174), da auch das Eiweiß die Blutbahn verläßt u. *Atropin* hier nicht hemmend wirkt. — Durch Morphin tritt eine tox. Hyperglykämie, auch nach Exstirpation der Nebennieren, ein, eine weitere alimentäre wird verhindert in Gegensatz zu *Papaverin*. Diese Verhinderung beruht größtenteils auf dem Pylorusverschluß durch Morphin, da sie bei Eingießung der Zuckerlsg. durch Duodenalfistel eintritt. Morphin beeinflußt den Blutzucker des nüchternen, pankreasdiabet. Hundes nicht, verhindert aber wie beim n. eine alimentäre Hyperglykämie. Beim Menschen erzielen 0,03 g Morphin keine tox. Hyperglykämie, wohl aber eine Verzögerung der alimentären nach Zufuhr von 100 g Dextrose, besonders deutlich beim Diabetiker; Ursache ist hauptsächlich der Pylorusverschluß. Die Verbrennung stomachal gegebener Dextrose setzt nach vorangegangener Morphininjektion meist später ein als normal. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin. 37. 81—98. 1923. Hamburg, Univ.) WOLFF.

C. Torres-Umaña, *Die Alkalireserve des Blutes und ihre Beziehungen zum Blutzucker bei Parasympathicusgiften. Pilocarpin* ruft in Dosen von 0,02 g beim Menschen keine Veränderung der CO₂-Kapazität des Blutes hervor. Größere Dosen von Pilocarpin u. von *Physostigmin* senken diese proportional zur Gabe. Nach mittleren Pilocarpindosen steigt der Blutzucker, bleibt unverändert oder sinkt schwach; die CO₂-Kapazität sinkt regelmäßig. Nach mittleren HCl-Gaben per os steigt oder sinkt der Blutzucker; die CO₂-Kapazität sinkt regelmäßig. Die Harnacidität ist nach Pilocarpin immer herabgesetzt. Die Senkung der CO₂-Kapazität ist daher nicht auf eine Acidose sondern auf eine Akapnie zurückzuführen. Die Pilocarpinglykämie ist somit nicht acidot. Natur. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 37. 123 bis 131. 1923. Hamburg, Univ.) WOLFF.

Fernand Arloing und A. Dufourt, *Einfluß der vago-sympathischen Gifte (Atropin und Pilocarpin) auf den durch intrapleurale Caseininjektion erzeugten experimentellen Schock des Meerschweinchens.* 10% ig. Caseinpepton (*Soluprotin* von HOFFMANN-LA ROCHE) erzeugt bei Meerschweinchen sehr deutliche Schockerscheinungen. Nachfolgende Einspritzung von Atropinsulfat intrapleural oder intraperitoneal ist ohne Einfluß, vorhergehende kann — inkonstant — bei genügender Dosis den Schock abschwächen oder unterdrücken. Dagegen unterdrücken kleinere Gaben von Pilocarpinchlorhydrat den sonst durch nachfolgende Peptoninjektion ausgel. Schock oder schwächen ihn ab. Während 20 mg Atropin noch ohne Wrkg. sind, reichen 5 mg Pilocarpin zur völligen Unterdrückung aus. (C. r. soc. de biologie 89. 1084—85. 1923.) WOLFF.

Ernst Wiechmann, *Hat das Insulin einen Einfluß auf die Permeabilität der roten Blutkörperchen für Zucker?* Im Reagensglasvers. hatte Insulin keinen Einfluß auf den Eintritt von Traubenzucker im menschlichen Erythrocyten, sowohl vom

N als auch vom Diabetiker. (Münch. med. Wchschr. 71. 9—10. 1923. Köln, Univ.)

FRANK.

William Thallinger und Margaret C. Perry, *Über die Wirkung von Pflanzenextrakten auf Blutzucker*. Nach Injektion von Kartoffelsaft beobachteten Vff. bei Kaninchen einen erheblichen Abfall des Blutzuckergehalts. Auch in vitro wurde ein Zuckerabbau durch frische Kartoffel beobachtet. In Übereinstimmung mit anderen Autoren stellen Vff. fest, daß gewisse Pflanzenextrakte eine dem *Insulin* in der glykolyt. Wrkg. ähnliche Substanz enthalten. *Insulin* scheint die B. von Oxydasen im Organismus anzuregen. (Nature 112. 164—65. 1923. Milwaukee.) LE.

L. B. Winter und W. Smith, *Anwendung von Hefeextrakt bei Diabetes*. Hefeextrakte sind oft wirkungslos. Auch Extrakte von Mikroorganismen setzen den Blutzuckerspiegel herab bis zu hypoglykäm. Krämpfen. Die Wrkg. dauert länger an als bei Pankreasinsulin. (Nature 112. 205. 1923. Cambridge.) MÜLLER.

Walter M. Boothby und Leonard G. Rowntree, *Arzneimittel und Grundumsatz*. Bei Erwachsenen in völliger Bettruhe bewirkte nur 0,5 g *Adrenalinchlorid* unter vielen untersuchten Mitteln innerhalb $1\frac{1}{2}$ —2 Stdn. nachweisbare u. bleibende Zunahme des Grundumsatzes über 10%. — *J* wirkte allein bei adenomatösem Kropf steigernd, bei Basedow vermindern. — *Insulin* beeinflußt den Grundumsatz nicht direkt, aber auch nicht *Thyroxin*. Bei n. Personen wirkte *J* nicht auf den Grundumsatz. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 22. 99—108. 1923. Rochester.) MÜLLER.

Albert Zloczower, *Einfluß von Hypophysenpräparaten auf Grundumsatz und Blutzucker*. Gemeinsam mit E. Müller u. M. Nickau. Nach Injektion von Vorderlappenpräparaten erfolgt leichte Herabsetzung des Grundumsatzes ohne Veränderung des Blutzuckerspiegels. Nach Injektion von Hinterlappenpräparaten steigt der O_2 -Verbrauch bei gleichzeitig abfallendem respirator. Quotienten; der Blutzucker steigt beträchtlich. Der Hämoglobingehalt des Blutes ist bei beiden Präparaten nicht wesentlich verändert. Die Wrkg. der Hinterlappenpräparate auf den Stoffwechsel wird durch Schilddrüsenpräparate nicht beeinflußt. Bei gleichzeitiger *Adrenalin*- u. *Colustrin*injektion bietet der Ablauf des Respirationsvers. das Bild eines typ. *Adrenalinvers.* (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 37. 68—80. 1923. Hamburg, Univ.) WOLFF.

Misao Yoshimoto, *Die Wirkung von Extrakten endokriner Drüsen auf den motorischen Nerven und den Skelettmuskel*. Am Nervenmuskelpräparat oder in den Legg. suspendierten Sartorius des Frosches übten mit sd. Ringerlsg. hergestellte Extrakte aus Testes, Ovarien, Schilddrüse, Hypophyse, Zirbeldrüse, Corpus luteum, Gehirn, Nebenschilddrüse, Thymus u. Nebenniere sowie Legg. von *Adrenalin*, *Histamin*, *Tyramin* u. *Cholin* keine oder nur ganz geringe Wrkkg. aus. (Quart. Journ. of exp. physiol. 13. 5—40. 1922. Edinburgh, Univ.; Ber. ges. Physiol. 20. 280. 1923. Ref. RIESSER.) SPIEGEL.

Cesare Serono und Alfonso Cruto, *Gleichzeitige Wirkung des Pankreasextraktes und des Extraktes anderer Drüsen auf die Kohlenhydrate*. 2. Vorläufige Mitteilung. (Vgl. Rassegna Clin. Terap. e Scienze aff. 22. 139; C. 1924. I. 62.) Es wurden völlig sterile, unter hohem Druck gewonnene Glycerinextrakte der verschiedenen ganz frischen Drüsen teils gleichzeitig mit Pankreasextrakt, teils nach oder vor dessen Einw. auf 2%ig. *Stärkekleister* zur Einw. gebracht. *Extrakt von Dünndarmschleimhaut* aus der Gegend des Ileum hat für sich nur sehr deutlich lösende Wrkg. auf Stärke, wobei kaum Spuren von Glucose gebildet werden, bildet mit wenig Pankreasextrakt zusammen hauptsächlich Glucose u. wenig Isomaltose, mit viel umgekehrt; wenn die Stärke vorher durch Pankreasextrakt in Isomaltose verwandelt war, führt der Dünndarmextrakt mehr oder weniger davon in Glucose über, nicht aber, wenn das Pankreasenzym durch Erwärmen inaktiviert wurde. Aus

Glykogen entstehen durch gleichzeitige Einw. beider Extrakte nach langer Zeit kleine Mengen Glucose. Der Dünndarmextrakt verhält sich also gegenüber dem Gesamtextrakt des Pankreas wie eine Kinase. — *Extrakt aus Leberbrei* besitzt für sich ebenfalls nur lösende Wrkg. auf Stärke mit ganz geringer B. von Glucose, verhält sich mit oder nach Pankreasextrakt wie der vorige, bildet aus Glykogen für sich nur geringe, gemeinsam mit Pankreasextrakt ziemlich schnell merkliche Mengen Glucose. — *Milsextrakt* übt für sich lösende Wrkg. mit ganz spärlicher B. eines Zuckers, der nicht identifiziert werden konnte, bildet gemeinsam mit aktivem Pankreasextrakt merkliche Mengen Isomaltose u. geringe eines Prod. von den Eigenschaften des Glykogens. — *Schilddrüsen- u. Nebennierenextrakt* ändern die Wrkg. des Pankreasextraktes nicht. (Rassegna Clin. Terap. e Scienze aff. 22. 199—201. 1923. Ist. nazion. med. farmacol.) SPIEGEL.

Misao Yoshimoto, *Die Wirkung des Blutserums von Tieren bei parathyreo-privier Tetanie auf den motorischen Nerven und den quergestreiften Muskel*. Das Serum derartiger Tiere wirkt im Gegensatz zu demjenigen gesunder oder unter Schonung der Nebenschilddrüsen operierter erhöhend auf die Erregbarkeit des Nerven, nicht auf die Zuckungskurve. Die Wrkg. ähnelt derjenigen von Guanidin-carbonat in Konz. unter 0,01%, dürfte also auf Auftreten von Guanidin oder einer ähnlichen Verb. im Serum der thyreopriven Tiere zurückzuführen sein. (Quart. Journ. of exp. physiol. 13. 41—53. 1922. Edinburgh, Univ.; Ber. ges. Physiol. 20. 280—81. 1923. Ref. RIESSEB.) SPIEGEL.

E. Watson-Williams, *Cocain und seine Ersatzstoffe*. Es wurde eine Reihe von Lokalanästhetica auf ihre Giftigkeit geprüft, u. zwar Cocain, Stovain, Alypin, Novocain, Apothasin, Butyn, ferner Cocain + Adrenalin, Novocain + Cocain, Butyn + Cocain. Verdünnung setzte die Giftigkeit herab, ebenso Zusatz von Adrenalin. Bei der Verwendung von Butyn ist Vorsicht geboten. (Brit. Medical Journal 1923. II. 1018—21. 1923. Bristol, Univ.) FRANK.

Ferdinand Bertram, *Inhalationsnarkose und Blutzucker*. Die Hyperglykämien bei Ä.- u. Chlf.-Narkose sind nach Verss. an Hunden prinzipiell nicht von einander verschieden. Es handelt sich weder um reine Parasympathicus- noch wahrscheinlich um eine einfache Sympathicushyperglykämie. Ein Teil der Narkosehyperglykämie kommt sicher ohne Beteiligung der Nebennieren zustande, ein Teil geht aber wahrscheinlich auch über die Nebennieren. Ob das Pankreas eine wesentliche Rolle spielt, bleibt noch fraglich, erscheint aber sehr möglich. Beziehungen zwischen den Blutzuckerwerten u. dem Hämoglobingehalt des Blutes waren nicht festzustellen. Diese Hyperglykämieformen sind in keine der bestimmt charakterisierten Formen einzuordnen, sondern eine komplexe Form, entstanden wahrscheinlich durch Summierung einzelner blutzuckererregenden Wrkgg. der Narkose an den verschiedenen Angriffspunkten des Organismus. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 37. 99—118. 1923. Hamburg, Univ.) WOLFF.

Ernst Kutscha-Lissberg, *Über den Einfluß hypertonischer Traubenzuckerlösungen auf die Ätherbetäubung*. Nach intravenöser Traubenzuckerinjektion u. 0,01 g Morphium gelingt es, selbst sehr kräftige, an reichlichen Alkoholgenuß Gewöhnte ohne wesentliche Exzitation mit der Äthertropfnarkose in tiefen Schlaf zu versetzen, wobei sich Asphyxien völlig vermeiden lassen. Die notwendige Wartezeit von 6—10 Stdn. zwischen Injektion u. Narkose ist ein Nachteil des Verf. (Münch. med. Wchschr. 71. 44—45. 1923. Neunkirchen, Krankenh.) FRANK.

Frank P. Underhill und **George T. Paok**, *Der Einfluß verschiedener Diuretica auf die Blutkonzentration*. (Vgl. UNDERHILL u. BOTH, Journ. Biol. Chem. 54. 607; C. 1923. III. 692.) Bei Hunden erzeugt Eingabe von 50 ccm W. in den Magen deutliche Diurese, aber keine Verd. des Blutes. — Intravenöse Injektion von 1 g pro kg NaC₂H₃O₂ in 40%ig. Lsg. ruft Hydrämie hervor, die zwar die Salz-

diurese begleitet, aber kürzere Zeit anhält als diese. Gleichzeitige perorale Zufuhr von W. steigert die Blutverdünnung u. die Diurese. — Intravenöse Injektion von *Harnstoff* bewirkt bei geringer Hydrämie starke Diurese, wohl infolge Fehlens der Rückabsorption in den Tubulis. — *Pituitrin* hemmt die Wasserdürese, es wirkt antidiuretisch. Die vorhandene Hydrämie ist die Folge gesteigerter Capillardurchlässigkeit. — *Coffein* u. seine Derivv. bewirkt keine Diurese beim Hunde, auch nicht nach Aufhebung der Gefäßverengung durch Chloral. — *Strophanthin* in großen Dosen bewirkt Abnahme der Konz. des Blutes, keine Diurese an sich, aber nach Zufuhr von W. — Ganz allgemein hat Diurese bei Hunden keine Blutverdickung zur Folge, u. bewirkt Hydrämie allein noch keine Steigerung der Nierentätigkeit. (Amer. Journ. Physiol. 66. 520—52. 1923. New Haven.) MÜLLER.

Lengemann, *Trypaflavin bei allgemeiner Sepsis und örtlicher Entzündung*. Mit *Trypaflavin* wurden bei schweren sept. Erkrankungen äußerst gute Resultate erzielt. (Zentralblatt f. Chirurgie 1923. Bremen; Sep.) FRANK.

H. Klonka, *Über Homburger Salz*. (Vgl. Dtsch. med. Wchschr. 49. 807; O. 1923. III. 695.) Ergänzung zu früherer Mitteilung. (Dtsch. med. Wchschr. 49. 1487—68. 1923.) FRANK.

Franz Penzoldt, *Über alte und neue Abführmittel*. Gutachten für die Deutsche gemeinsame Arzneimittelkommission. Vf. unterscheidet nach pharmakol. Grundsätzen: 1. Mittel mit resorptionsverhindernder Wrkg. im ganzen Darm u. meist rasch eintretender Entleerung (*Kalomel*, *Alkalisalze*, wie $MgSO_4$ u. Na_2SO_4 , *Zuckerarten*, wie *Manna* u. *Pulpa Tamarindorum*). 2. Mittel mit vorwiegend motor. Wrkg. auf den Dünndarm, in wenigen Stdn. erfolgend (*Rizinusöl*, *gewöhnliche fette Öle*, *Paraffinöl*, *Krotonöl*, *Colocynthen*, *Tubera Jalapae* u. *Podophyllin*). 3. Mittel mit vorwiegend motor. Wrkg. auf den Dickdarm in 10—15 Stdn. (*Rhabarber*, *Aloë*, *Cascara*, *Sagrada*, *Senna*, *Phenolphthalein*, *Sulfur depur.*, *Atropin* u. *Extr. Belladonnae*). Wrkg. u. Anwendung obiger offizineller u. einer Reihe nicht offizineller Abführmittel werden besprochen u. die von der gemeinsamen Arzneimittelkommission den deutschen Ärzten empfohlenen Abführmittel aufgeführt. (Münch. med. Wchschr. 71. 33—35. 1923. Dtsch. med. Wchschr. 50. 99—101. Erlangen.) FRANK.

H. Mac Cormac und **E. C. Dodds**, *Über die Einwirkung des Arsenobenzols auf die Leber bei der Behandlung der Syphilis*. Schädigungen der Leber durch Verwendung von *Arsenobenzol* konnten nicht festgestellt werden. (Brit. Medical Journal 1923. II. 1200—4. 1923.) FRANK.

F. Ueber, *Über wasserlösliche Campherpräparate und Hexeton-Bayer*. *Hexeton* (Herst. BAYER u. Co.) ist ein 3-Methyl-5-isopropyl-2,3-cyclohexanon. Es ist ll. in Ölen, swl. in W., ll. in wss. Lsg. von Natriumsalicylat, ist sterilisierbar u. kann sowohl intramuskulär als intravenös reizlos injiziert werden. Die Wrkg. ist eine dem *Campher* ähnliche erregende sowohl auf den Herzmuskel als auf das Respirationszentrum. (Münch. med. Wchschr. 71. 36—37. 1923. Berlin, Krankenh. Westend.) FR.

Hans Karl v. Winterfeld, *Die Neosalvarsanbehandlung der Lungengangrän*. Es wurde festgestellt, daß *Neosalvarsan* sich als Heilmittel bei Lungengangrän bewährt hat. (Therapie d. Gegenwart 64. 415—16. 1923. Rostock, Univ.) FRANK.

J. Strasburger, *Verbesserte Ausnutzung der Radiumemanation durch Bindung an Fett*. Eine bessere Ausnutzung der *Radiumemanation* wird erreicht durch Lösen in Fett. Für äußere Anwendung wird die Emanation in Vaseline aufgenommen, die 9mal so gut wie Luft, 36mal so gut wie W. löst. Für die innerliche Anwendung wird die Emanation in Öl oder Ölemulsion gel. gegeben. Das Fett dient auch im Blut als Vehikel, das Emanation in größerer Menge durch den Blutkreislauf ins arterielle Blut mitnimmt. (Dtsch. med. Wchschr. 49. 1459—63. 1923. Frankfurt, Univ.) FRANK.

K. Fleischer und **O. Hirsch-Tabor**, *Zur Potenzierung der Yohimbinwirkung*. Vff. kombinierten *Yohimbin* mit anderen, gefäßerweiternden Alkaloiden, u. zwar mit *Papaverin* u. mit *Methylhydrastimid*. Mit *Papaverin* wurde ein *Papaverin-Yohimbin-Tartrat*, mit *Methylhydrastimid* ein *Methylhydrastimid-Yohimbintartrat* hergestellt. Beide Präparate wurden pharmakol. geprüft, klin. Verss. jedoch aus wirtschaftlichen Gründen nur mit dem ersteren durchgeführt. Das *Papaverin-Yohimbin-Tartrat* ist ein schwach gelbliches Pulver, ll. in k. W., die Lsgg. sind haltbar u. lassen sich sterilisieren. Das Präparat verhielt sich im pharmakol. Vers. wie *Yohimbin*, nur mit abgeschwächter Toxizität. Klin. waren die Resultate recht gut bei allen Formen von Impotenzen. (Münch. med. Wchschr. 70. 1506—8. 1923. Frankfurt a. M.)

FRANK.

F. K. Kleine und **W. Fischer**, *2. Bericht über die Prüfung von „Bayer 205“ in Afrika*. (Vgl. Dtsch. med. Wchschr. 48. 1693; C. 1923. I. 790.) Es gelingt mit „Bayer 205“ das Blut selbst solcher Kranken, die klin. nicht genesen, auf lange Zeit zu sterilisieren. Das Medikament ist bei der Trypanosomiasis der Ratten, Mäuse, Meerschweinchen, Kaninchen, der Affen u. Menschen von großem Nutzen, von geringerem bei Erkrankung der Rinder. Am leichtesten zu heilen sind gerade die Tiere, die der natürlichen Infektion nicht ausgesetzt sind. (Dtsch. med. Wchschr. 49. 1039—41. 1923.)

FRANK.

Wm. S. McCann und **B. Roger Hannon**, *Untersuchungen über Diabetes mellitus*. I. *Atmungswechsel nach Verabreichung von Traubenzucker, Glycerin, Calciumhexosephosphat und Calciumglycerophosphat*. Auf *Glucose* reagieren leichtere Diabetesfälle mit guter Kohlenhydrattoleranz mit langdauernder Abnahme des respirator. Quotienten, also Verminderung des Kohlenhydratumsatzes, schwere acidot. umgekehrt unter gleichzeitiger Zunahme der Wärmeproduktion. *Glycerin* verhält sich ebenso, vermindert aber auch beim Gesunden den Kohlenhydratumsatz. Das *Hexosephosphat* wird schneller oxydiert als *Glucose* für sich; in jedem Falle von *Diabetes* u. auch beim Gesunden stiegen der respirator. Quotient u. die Wärmeproduktion. Das *Glycerophosphat* zeigte keine einheitliche Wrkg. (Bull. of the JOHNS HOPKINS Hosp. 34. 73—80. 1923. Baltimore; Ber. ges. Physiol. 20. 300. Ref. SCHOEN.)

SPIEGEL.

Marc Bridel, *Über einen Vergiftungsfall durch Natriumarseniat*. Die höchste Einzelgabe ist nach dem Codex von 1908 für *Na-Arseniat*, $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,01 g, die höchste Tagesgabe 0,02 g; KOHN-ABREST (Traité de Chim. toxicolog. 1924, I. 535) gibt als tox. Gabe für As_2O_5 0,115—0,120 g an, daraus berechnet sich für *Na-Arseniat* die tox. Gabe zu 0,252—0,263 g. Vff. berichtet über einen zur Genesung führenden Fall einer Vergiftung (Schwindel, Erbrechen, Durchfall, Herzklopfen usw.) nach 1,044 g *Na-Arseniat* in 72 Std., also etwa der tox. Gabe von 0,261 g entsprechend. Der Harn enthielt kein Albumin. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 28. 395 bis 397. 1923.)

DIETZE.

F. Pharmazie. Desinfektion.

V. Maori, *Unsere Pharmakopöe*. Besprechung der Mängel der IV. Auflage der italien. Pharmakopöe. (Boll. Chim. Farm. 62. 449—51, 481—95. 1923.) OHLE.

W. A. Broom und **A. J. Clark**, *Die Standardisation von Mutterkornpräparaten*. Von den zur Einstellung von Mutterkorn gebrauchten Methoden ist die am isolierten Uterus des Kaninchens vorzuziehen, weil dabei die Amine nicht mitwirken u. nur *Ergotamin* die *Adrenalinwrkg* (1:1 Million) von Kontraktion in Erschlaffung umkehrt. — So bestimmt entspricht die Einstellung der am Hahnenkamm oder der Umkehr der *Adrenalinwrkg*. auf den Blutdruck der Katze. — Sie hat den Vorzug, daß man sie an verschiedenen Stücken des gleichen Uterus wiederholen u. mit den

von reinem Ergotamin auf das gleiche Präparat vergleichen kann. — Mit dem Meerschweinchenuterus oder dem der Katze *in situ* mißt man die Wrkg. aller Amine. — Ein nach den Vorschriften der engl. Pharmakopöe hergestellter Extrakt enthält keine Alkaloide. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 22. 59—74. 1923. London.)

MÜLLER.

Fred B. Kilmer, G. S. Mathey und H. J. Dobbs, Verbandstoffe und Nähmaterialien. Eine chemische Studie über Catgut. Unbehandeltes Catgut enthält (%) 12,2 Feuchtigkeit, 87,8 Trockenstoff, 1,47 alkoh. Extrakt, 1,36 Chlf.-Extrakt, 1,65 Bzn.-Extrakt, 0,99 wss. Extrakt, 2,20 Ä.-Extrakt, 72,25 in Gelatine überführbares Collagen u. 9,43 in Gelatine nicht überführbare Proteide u. Albuminoide, neben 2,03 Asche u. 1,20 Schwefel. Die Bestandteile des Catgut, die Härtung (mit CrO₃ oder Chromaten), die weitere Präparierung, die moderne Sterilisierung u. Aufbewahrung (in Chlf.) werden beschrieben. (Amer. Journ. Pharm. 95. 730—42. 1923. New-Brunswick, N. J., Labor. von JOHNSON & JOHNSON.)

DIETZE.

H. Mentzel, Neue Arzneimittel, Spezialitäten und Vorschriften. Anuresin, wss. Extrakt aus Glandul. suprarenal. — *Assorbol*, sterilisiertes Cellulosepulver, auch mit 2% Thymoljodid, 10% ZnO, 10% Bi-Subnitrat u. 5% Al-Subacetat. — *Casbis*, zur intramuskulären Einspritzung von Bi. — *Diluformin*, Ameisensäurepräparat in Ampullen in 7 verschiedenen Stärken. — *Ferrovoglandol*, 0,5 g frische Ovariensubstanz u. 0,0017 g Fe in organ. Bindung. — *Fosfol*, je 100 Teile der Glycerophosphate des Ca, Na, K, Fe u. Chinins, sowie 1 Teil des Strychnins in Granules mit 50 mg Fosfol; Ampullen in 1 ccm 0,025 u. 0,05 g, Sirup in 1 ccm 0,25 g Fosfol. — *Globeina*, in 1 ccm 0,1 g Lecithin in physiol. NaCl-Lsg. — *Jodogyre*, ein HgJ₂-Prod. — *Josorbol*, 10 Teile Thymoljodid u. 90 Teile Cellulose. — *Strepto-Yatren*, Aufschwemmung von Streptokokken in Yatren-Lsg. (Pharm. Zentralhalle 64. 515—16. 1923.)

DIETZE.

M. Sommelet, Über einige neue chemische Arzneimittel. Die wichtigsten, in den letzten Jahren therapeut. verwendeten, J, S, As, Sb, Hg, Ag enthaltenden u. organ. Arzneimittel werden besprochen. (Bull. Sciences Pharmacol. 30. 609—23. 1923. Paris, Facult. de Pharm.)

DIETZE.

Neue Arzneimittel, Sufragel-Heyden, sterile Suspension von äußerst fein verteiltem S in Gelatine (0,3% S) in Ampullen von 1 u. 5 ccm, zur intramuskulären S-Therapie. (Pharm. Ztg. 69. 24.)

DIETZE.

G. Tellera, Lösungen der Acetylsalicylsäure. Besprechung der einschlägigen Literatur u. Warnung vor Aspirin-Chinin-Präparaten wegen der B. von Chinatoxin. (Boll. Chim. Farm. 62. 545—46. 1923.)

OHLE.

H. Thron, Neuere Heilmittel aus der Gruppe der Chinaalkaloide. Zusammenfassende Übersicht. (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 17—19. Frankfurt a. M.)

JUNG.

Pharmazeutische und andere Spezialitäten. Albasol, Boluszus., gegen Läuse u. Wanzen. — *Alboferin Hell*, Fe u. P enthaltendes Nährmittel, rein u. mit As, J u. Guajacol. — *Amidal*, mit Milchsäurebakterienkulturen getränktes, paraffiniertes Amylum, als Diäteticum zur Verhinderung der Darmgärung. — *Bechikon*, Saponaria-extrakt, Anis-Ammoniak u. Konservierungsmittel; Expectorans. — *Benderpulver* Nr. 1, gleiche Teile Pb-Nitrat u. roter Bolus, gegen Hufkrebs. — *Bibiana*, Sonnenbrandsalbe, Gemisch von Paraffinen, Vaselineöl, Wollfett mit 2% Al-Formiat, Hamamelisextrakt, Tinct. Catechu, Ratanh. u. Menthol. — *Boltannal*, Tannalin u. Bolus, in der Tierpraxis zur Behandlung von Magen-Darmkatarrhen u. als Wundpuder. — *Calcobromocithin*pillen, je 0,05 g Br, 0,08 g Lecithin u. 0,005 g Ca. — *Calco-cithin*, Ca-Lactat mit 10% Lecithin. — *Calcojodocithin*, je Tablette (0,5 g) 0,13 g Jod, 0,01225 g Ca u. 0,18 g Lecithin. — *Cholapin*, Mischung aus Pflanzenextrakten von Ensian, Erdrauch, Schöllkraut, Löwenzahn, Benediktendistel, Schafgarbe, Faulbaumrinde u. Bitterklee, Gallensteinmittel. — *Choleodoron*, aus Chelidonium majus u.

Curcuma longa, bei Störungen der Gallenfunktion. — *Choreodoron*. Nr. 1: „*Agaricus muscarius*, *Datura Stramonium*, *Mygale fasciata* in hoher Verd.“ — Nr. 2: „Cu- u. Zn-Verb. (0,003% Cu, 0,001% Zn)“, bei Veitstanz. — *Congelodoron*, „*Stibium metallic.* (0,01%) mit *Ol. Petrae* u. einem aus *Arnica montana* u. *Artemisia Abrotanum* gewonnenen Präparat“, bei Frostbeulen. — *Crevival*, sirupartige Fl. mit kresolsulfosaurem Ca, gegen Pneumonie u. Katarrh. — *Damenperlen Imex*, überzuckerte Pillen mit Rosmarin, Kamillen u. Extr. Ferr. pom. — *Damenpillen*, Gelatine-kapseln mit *Apiol. viride*. — *Damenpillen Römers*, überzuckerte Pillen aus Aloe, Phenolphthalein u. Fe. — *Diphthorodon*. Nr. 1: „Hg-Verb. (0,008% Hg)“, Nr. 2: „*Atropa Belladonna* (0,1%), *Eucalypt. globulus*, *Aspisin* (0,001%)“. — *Dulcisan*, Zuckersirup mit Fe- u. P-Salzen. — *Edosana*, „ton. Fe-Pillen, Ca, P, Chinin, Malz-extrakt“, gegen Blutarmut. — *Erysidoron*, Nr. 1: „*Atropa Belladonna* (0,1%), *Aspisin* (0,01%)“, Nr. 2: „S-Suspension in Verteilung mit vegetabil. Kohle“, bei Rose, Rotlauf (Erysipel). — *Evasex*, *Scheurers*, enthält die Bestandteile der tier., weiblichen Geschlechtsdrüsen, einschließlich der Reizorgane, in Trockensubstanz u. Zusatz von Rhodanalbumin, welches die Sekretion der Drüsen beeinflusst; bei Neurasthenie, klimakter. Beschwerden usw. — *Eva-Seuchentee*, gegen Maul- u. Klauenseuche, Heidekraut, Birkenblätter, Hufattich. — *Fluidraste*, Arzneimittel in konz. Form. — *Fluidrasticum arsenicosum*, 10-facher Ligu. Kal. arsenicosi ohne A. u. Lavendel, blau gefärbt. — *Golalimptabletten*, „Formolverbb., gebundenes Sauerstoffperoxyd, Menthacampher, Malz-, Milch- u. gewöhnlicher Zucker“, Mund- u. Rachendesinfiziens. — *Hämosan*, blutbildendes Schwellenreizmittel in der Veterinärpraxis. — *Hämostyx*, „Fe-Hydrastis-Pyrazolon-Verb.“, *Hämostypticum*. — *Hagatrop Tabletten*, 0,0003 g Atropinsulfat u. 1 g MgO₂, bei Hyperchlorhydrie. — *Infludoron*, aus *Aconit* (0,015%), *Bryonia* (0,1%), P (0,01%) u. indifferenten Expectorantien, bei Influenza n. Grippe. — *Jecarobin-Guajacolat*, Honig-Malz-Lebertran mit 2% Guajacol. — *Jodäsuretal*, 0,5 g Theobromin, je 0,1% NaHCO₃ u. Talk, sowie 0,2 g NaJ, gegen Asthma cardiale, Angina usw. — *Jubanon*, Tabletten gegen weibliche Gonorrhöe, „Na-Perborat, indifferenten Katalyt, 1., unschädliche Borate, sowie ein HCHO-Deriv.“ — *Nadisan*, richtiger Name für *Nasidan* (C. 1923. IV. 552). — *Nauseodoron*, „*Cocculus indicus* u. *Uragoga Ipecac.* in stärkerer Verd. mit einem Naphthapräparat“, gegen Erbrechen. — *Neosex*, *Scheurers*, „sämtliche Bestandteile der tier. Geschlechtsdrüsen, außerdem Rhodanalbumin“, bei Impotenz, Diabetes usw. — *Optoclan*, Extr. Colae fluid., Lecithin, Chinin. ferrocitr., Ca-Glycerophosphat, bei Anämie usw. — *Paradiketocamphan*, weiße in W. l. Krystalle mit voller Campherwrkg. — *Pascossan*, Nahrungsmittel mit Fe, Ca, SiO₂, P₂O₅ u. Milchsäure. — *Pertudoron*, Nr. 1: *Veratrum* 0,02%, *Cinchona* 0,02%, *Drosera rotundifolia* usw., Nr. 2: Cu-Verb. (0,03% Cu), bei Keuchhusten. — *Phthisodoron*, Nr. 1: „Fe-Verb. (0,1% Fe) mit mineral. C“, Nr. 2: „P-Lsg. (10⁻³%)“. *Phthisodoron ileojejunale*, Nr. 1: „Cu-Verb. (0,0125% Cu) mit stark verd. Pb (10⁻¹³%) u. kleinen Mengen Extract. Coffeae“, Nr. 2: „P-Lsg. (10⁻³%)“, bei Darmtuberkulose. — *Phthisodoron coli*, Nr. 1: „Hg (0,001% Hg) mit stark verd. Sn u. *Nasturtium offic.*“, Nr. 2: „P-Lsg. (10⁻³%)“, bei Dickdarmtuberkulose. — *Pneumodoron*, Nr. 1: *Aconitum Napellus* (0,015%) u. *Bryonia* (0,1%), Nr. 2: „*Tartar. stibiat.*, verarbeitet mit P (0,01%)“, bei Lungenentzündung. — *Renodoron*, Tabletten aus „*Crustaceen-Ca-Verb.* mit Silicaten“, bei Störungen der Nierentätigkeit u. Steinbildung. — *Sklerodoron*, „stark verd. Pb-Präparat (10⁻¹³%) Pb) mit verschiedenen Saccharosen, bei Sklerosierungstendenzen des Organismus mit ihren Folgeerscheinungen“. — *Sowa-wohl*, Syphilismittel, Wacholderextrakt u. Quillajaauszug. — *Sosonin*, 0,5 g Na soxojodol., Talcum ad 5 g, Wundstreupulver. — *Spuman liquidum*, Spumangemische mit 1% KMnO₄, bezw. HBO₃, Menthol, 5% Protargol bezw. Resorcin. — *Sulpho-therm*, Haarwasser aus S-W.-Quelle mit Perubalsam u. A. — *Tectabletten Madaus*,

Nr. 1: Species laxantes, Nr. 2: Spec. pectorales, Nr. 3: Spec. lignor., Nr. 4: Spec. diuret., Nr. 5: Spec. nervin., Nr. 6: Spec. gynaecol., Nr. 7: Spec. adipos. (Blasentang, Rainfarn, grüne Weidenrinde), Nr. 8: Fol. Trifol., Cort. Citri, Nr. 9: Cort. Condur., Rhiz. Zingib., Herb. Chelid., Nr. 10: Herb. Equiset., Fruct. Cynosbati. — *Terpobol*, Terpentinöl u. Bolus, als Paste, Salbe u. Pulver, *Universal-Einreibemittel Wokhi*, Terpentinöl, fettes Öl, Eidotter, Essigsäure, W. u. Salicylsäurester. — *Vermiacet*, Oxynurenmittel, Bestandteile von Tanacetum vulgare in Fruchtkonserven, sowie MgO-Tabletten. (Pharm. Ztg. 68. 914—15. 932—33. 939—40. 1923.)

DIETZE.

Philipp Röder, Bruno Raabe Aktiengesellschaft und Rudolf Hauschka, Wien, *Erweißabbauprodukte*. (Oe. P. 93008 vom 29/3. 1919, ausg. 11/6. 1923. — C. 1923. IV. 693 [Pharmazent. Ind. A.-G.]

SCHOTTLÄNDER.

B. Bunge, Bonn, und O. Matter, Köln a. Rh., *Darstellung von Derivaten des Hexamethylentetramins*, darin bestehend, daß man in Abänderung des D. R. P. 334757 äquimolekulare Mengen von CH_2O , einer nicht körperfremden Aminosäure u. $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_4$ in wss. Lsg. aufeinander einwirken läßt. — Die z. B. aus *Aminosäure*, CH_3O u. $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_4$, bezw. aus *Alanin*, CH_3O , $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_4$ erhältlichen *Kondensationsprodd.*, farblose, luftbeständige Krystalle, beim Erhitzen über 50° sich zers., sl. in W., unl. in Ä., A., Aceton u. Bzl., lassen sich in wss. Lsg. zu *Injektionszwecken* verwenden unter Erzeugung einer starken Entw. von CH_2O im Organismus. Gegenüber dem Hexamethylentetraminsalz der 2-Methylpyridin-4,6-dicarbonensäure haben sie den Vorteil, daß beim Zerfall nur CH_2O u. die nicht körperfremde Aminosäure auftritt. (D. R. P. 375462 Kl. 12p vom 1/2. 1920, ausg. 14/5. 1923. Zus. zu D. R. P. 334757; C. 1921. IV. 82.)

SCHOTTLÄNDER.

Karl Fleischer, Hann. Münden, und Otto Hirsch-Tabor, Frankfurt a. M., *Darstellung eines gemischten Alkaloidsalzes der Weinsäure*, dad. gek., daß man äquimolekulare Mengen von Yohimbin, Papaverin u. Weinsäure aufeinander einwirken läßt u. das so entstehende Doppelsalz nach den üblichen Methoden abscheidet. — Man trägt z. B. ein Gemenge von Yohimbin u. Papaverin in eine wss. Lsg. von Weinsäure ein, wobei Lsg. erfolgt. Nach dem Eindunsten des Lösungsm. im Vakuum erhält man eine harte, glasige, leicht pulverisierbare M. Das neutrale Doppelsalz *Yohimbin-Papaverintartrat*, schwach gelbliches, sich bei 224° zers. Pulver, ist ll. in W., in k. A. swl., in w. A. leichter l., auch in h. Bzl., Ä. u. Chlf. swl. Die Lsgg. des Salzes sind sterilisierbar. Es findet therapeut. Verwendung. (D. R. P. 375792 Kl. 12p vom 21/7. 1921, ausg. 17/5. 1923.)

SCHOTTLÄNDER.

Karl Fleischer, Hann.-Münden, und Otto Hirsch-Tabor, Frankfurt a. M., *Darstellung von Doppelsalzen des Yohimbins und Methylhydrastimids*, dad. gek., daß man die Basen mit mehrbas. aliph. Carbonsäuren nach einer der üblichen Methoden zur Umsetzung bringt. — Beispiele für die Darst. des *Yohimbin-Methylhydrastimidtartrats*, gelbes, unter Aufschäumen bei 207° sich zers. Pulver — u. des *Yohimbin-Methylhydrastimidcitrats*, gelbes, bei ca. 145° unter Aufschäumen sich zers. Pulver, sind angegeben. Die in W. ll. Doppelsalze finden therapeut. Verwendung. Es ist nicht erforderlich, vom fertigen Methylhydrastimid auszugehen, vielmehr kann man das *Methylhydrastimid* verwenden, dessen Übergang in die Imidbase gleichzeitig mit der B. des Doppelsalzes erfolgt. (D. R. P. 379319 Kl. 12p vom 30/9. 1922, ausg. 20/8. 1923.)

SCHOTTLÄNDER.

Hugo Meyer zu Eißsen gen. Frentrop und Paul Kiederich, Berlin, *Schnelle Herstellung starrer salbenartiger Massen aus flüssigen Ölen und Fettstoffen*. Das Verf. des Hauptpat. wird dahin abgeändert, daß an Stelle von mit sulfoaromat. Säuren gewonnenen Spaltprodd. von Fetten u. Ölen solche verwendet werden, welche durch beliebige andere Spaltnittel erhalten werden. (D. R. P. 385659

Kl. 23c vom 13/11. 1921, ausg. 26/11. 1923. Zus. zu D. R. P. 368651; C. 1923. II. 982.)

G. Analyse. Laboratorium.

Albert Einstein und Hans Mühsam, *Experimentelle Bestimmung der Kanalweite von Filtern*. Taucht man das Filter in eine es benetzende Fl., so werden die seine Wand durchsetzenden Kanäle völlig von ihr erfüllt. Zur Austreibung der Fl. aus den Filterkanälchen mit dem weitesten Lumen mittels Druckluft muß ein Druck aufgewandt werden, der zur Überwindung der Kapillarkraft hinreicht. Seine Größe p ist gleich $2s/r$, wenn s die Kapillarkonstante u. r den Radius des Lumens bedeutet. Diese Methode führt zur Best. derjenigen Größe, die für die Beurteilung der *bakteriologischen u. hygienischen Leistungsfähigkeit von Filtern* maßgebend ist. (Dtsch. med. Wchschr. 49. 1012—1013. 1923.) SPLITTGERBER.

Hans Mühsam, *Zur Eichung von Filtern*. Hinweis auf gemeinsam mit EINSTEIN vorgeschlagene Methode. (Vgl. vorst. Ref.) (Gesundheitsingenieur 46. 440. 1923.) SPLITTGERBER.

Ernst Murmann, *Auszichapparat für Flüssigkeiten*. Der App. zum Extrahieren von Fll. mit leichten Fll. stellt einen Soxhlet dar, bei dem die Röhre aus dem Kochkolben bis über die zu extrahierende Fl. reicht, während der Kühler bis auf den Boden des Mittelstücks verlängert ist. Die Verlängerung besitzt oben Löcher für den Durchtritt des Dampfes des Lösungsm. Abbildung im Original. Bezugsquelle: LENOIR & FORSTER, Wien IV, Waaggasse 5. (Österr. Chem.-Ztg. 27. 3. Freudenthal i. Schl.) JUNG.

M. Javillier und L. de Saint-Rat, *Über eine Vorrichtung zur kontinuierlichen Extraktion von Lösungen durch Lösungsmittel ohne Anwendung von Hitze*. Die nicht ganz einfache Vorr. beruht darauf, daß Tropfen der schwereren der beiden Fll. mittels eines Luftstroms durch die leichtere hindurchgetrieben werden. Einzelheiten u. Zeichnung im Original. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 996—99. 1923.) REIHLEN.

Ein neuartiger Destillationskolben. Eine den Kolbenhals umgebende Rinne verhindert ein Zurückfließen des im Kolbenhals niedergeschlagenen Destillats. Die Verlängerung des Kolbenhalses ist mit einem Kühler umgeben. Bezugsquelle: ALFRED VOSHAGE, Hannover-Linden, Pfarrlandstr. 24. (Chem.-Ztg. 48. 14.) JUNG.

Über einige neue Viscosimeter. VI. beschreibt das Viscosimeter von E. STERN, das in erster Linie für die Viscosimetrie von Leim u. Dextrin bestimmt ist, u. das Viscostagonometer von TRAUBE, welches besonders für Öle u. trübe Fll. verwertbar ist. (Metallbörse 13. 2189—2180. 1923.) FRANCKENSTEIN.

Hubert Forestier, *Ein elektrischer Ofen mit Innengewicklung, der rasch und billig herzustellen ist*. Ein Metallrohr wird mit Papier umwickelt u. darauf 4 mm 0,5 mm starker Chromnickeldraht gespult, der in eine dünne Schicht (2 mm) von Alunduzement (Marquardtsche Masse) eingebettet wird. Getrocknet stellt man das Ganze in eine Pappröhre von 12 cm Durchmesser u. gießt den Zwischenraum mit gewöhnlichem, rasch abbindendem Zement aus. Darüber kommt ein 3—4 cm starker Asbestmantel. Das Papier wird durch den Strom verkohlt u. dann die Metallröhre herausgezogen. 1000° werden bei 4,5 Amp. u. 110 Volt in 30 Min. erreicht. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 999—1000. 1923.) REIHLEN.

Jean Solari, *Über einen Thermoregulator für elektrische Öfen*. Die übliche automat. Regulierung, bei der das Thermometer in den Ofen selbst eingeführt wird, hat den Nachteil, daß sie infolge der beträchtlichen Wärmekapazität des Ofens Stromschwankungen zu langsam folgt. Vf. vermeidet das, indem er das eine Gefäß eines Differentialluftthermometers mit einer besonderen, im Hauptstrom liegenden Heizspirale erwärmt, während das andere auf einer bestimmten Temp. gehalten

wird. Beide Thermometergefäße sind je mit einem Hahn zum Druckausgleich mit der Atmosphäre versehen u. durch ein mit Hg teilweise gefülltes U-Rohr verbunden. In letzteres sind 3 Kontakte, einer unten, je einer in Höhe der Hg-Säule in jeden Schenkel eingeschmolzen; eine eiserne Schraube dient zur Einstellung der Höhe des Hg. Durch die Kontakte wird ein kleiner Zusatzwiderstand ein- bzw. ausgeschaltet. Der Ofen wird bei offenen Thermometerhähnen auf die gewünschte Temp. gebracht u. zwar mit Einschaltung des Zusatzwiderstandes, falls die Netzspannung über, ohne, falls sie unter dem Durchschnittswert liegt. Darauf werden die Thermometerhähne geschlossen. Genauigkeit der Regulierung $\pm 5^\circ$ bei 570° Ofentemp. u. 112—119 V Netzspannung. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 100) bis 1004. 1923.) REIHLEN.

L. Losana, *Registriertensimeter*. Vf. empfiehlt ein Differentialtensimeter, in dessen einem Schenkel ein glatter Metalldraht ins Hg eintaucht, während im anderen Schenkel eine feine Drahtspirale aus demselben Metall unverändert sitzt. Das System Draht—Hg—Spirale beeinflusst die Ausschläge eines die Temp. von sd. W. gleichzeitig angehenden Galvanometers, während die Temp.-Änderung selbst durch ein 2. Galvanometer ebenfalls thermoelekt. angezeigt wird. Beide Galvanometer sind so aufgestellt, daß die Lichtpunktverschiebungen des einen zu denen des anderen senkrecht stehen. Die entstehende Kurve liefert auf der photograph. Platte ein relatives Gesamtbild des von der Temp. abhängigen Dampfdruckes der geprüften Substanz. (Gazz. chim. ital. 53. 689—90. 1923. Turin.) DEHN.

Y. Airila, *Ein neuer Überführungsapparat für kataphoretische Versuche*. Der App. von MICHAELIS ist so abgeändert, daß während des Vers. Proben entnommen werden können. (Acta soc. medic. Fennicae „Dodecim“ 3. 3—4. 1923. Helsinki, Univ.; Ber. ges. Physiol. 20. 234. Ref. GYMANT.) SPIEGEL.

W. M. Lehmann, *Eine neue einfache Versuchsanordnung für Debye-Scherrer-Aufnahmen*. Vf. beschreibt eine Versuchsanordnung, welche sich eng an die bisher gebräuchlichen anschließt. (Gießereiztg. 20. 443—46. 1923. Hamburg.) BECKER.

I. M. Kolthoff, *Über die Verwendung von Benzidin als Reagens und gleichzeitig als Indicator für ein bestimmtes Oxydationspotential*. Unter besonderem Hinweis auf die Verss. von FEIGL u. Mitarbeitern (vgl. Ztschr. f. anal. Ch. 62. 369; C. 1923. IV. 186) wird auf die Verwendung von Benzidin als empfindliches Reagens bei Tüpfelrkk. auf Mn, Ce, Co, Tl, ferner bei Ggw. von H_2O_2 auf Pb u. Bi auf Grund eigener Verss. hingewiesen. Cu^{++} muß zunächst in das autooxydable Cu^+ übergeführt werden. Auch die Rk. auf P_2O_5 in Ggw. von NH_4 -Molybdat u. Benzidin oder *Diphenylcarbacid* wurde bestätigt gefunden. Chromate geben mit Benzidin blauvioletten, krystallin. Nd., bei Ggw. von HNO_3 oder HCl Gelbfärbung oder gelben Nd., H_2O_2 , Percarbonate u. Perborate reagieren nicht, wohl aber geben Persulfate, ebenso wie Cl_2 u. Br, die Rk., nicht Bromate. Wss. Jodlag. gibt Blaufärbung, aber nicht bei Ggw. von Jodiden. Nitrit scheint zu diazotieren. Ag-Lsg. liefert violettblauen Nd., empfindlicher bei Ggw. von Na-Acetat, bei Stehen rötlich u. selbst braun werdend. Hg^{++} -Verbb. liefern weiße Ndd. Ferri: Ferro im Verhältnis 1:9 reagiert negativ, 5:5 wird langsam grün, 9:1 nach 1 Stde. blauviolett, unabhängig vom gesamten Fe^{+++} -Gehalte. Hieraus ergibt sich, daß die Farbe für ein bestimmtes Oxydationspotential, unabhängig von der Menge des titrierbaren Oxydationsmittels auftritt. Hieraus erklärt sich das eigenartige Verh. der Jodlag., deren Potential durch Ggw. von Jodiden abnimmt u. daher die negative Rk. verursacht. Es soll versucht werden eine Indicatorreihe — ähnlich wie bei den Neutralisationsindicators — aufzustellen, die bei einem bestimmten Potential umschlagen. (Chem. Weekblad 21. 2—4. 1924. 1923. Utrecht, Univ.) GROSZFELD.

H. H. Willard und Florence Fenwick, *Das zweimetallische Elektrodensystem und seine Anwendung für Neutralisationsreaktionen*. (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc.

44. 2516; C. 1922. IV. 314). 0,1-n. *HCl*-Lsg. läßt sich im gewöhnlichen zweimetall. Elektrodensystem mit 2 Pt-Drahtelektroden mit *NaOH* nicht titrieren. Infolge eines sehr großen Widerstandes in der Lsg. wird das Galvanometer so unempfindlich, daß ein definierter Endpunkt nicht zu erhalten ist. Der Zusatz einer neutralen H_2O_2 -Lsg. hebt die Unempfindlichkeit auf. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 715 bis 716. 1923. Ann Arbor [Michigan], Univ.)

K. LINDNER.

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., *Indicatoren zur colorimetrischen Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration*. (Vgl. RAMANN u. SALLINGER, S. 688.) Die Firma stellt ebenfalls die „amerikanischen“ Indicatoren dar u. ist einzige Herstellerin der von MICHAELIS empfohlenen einfarbigen. (Chem.-Ztg. 48. 6.) JUNG.

C. A. F. Kahlbaum Chemische Fabrik, G. m. b. H., *Indicatoren zur colorimetrischen Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration*. Die Firma stellt ebenfalls die von RAMANN u. SALLINGER (vgl. S. 688) empfohlenen Indicatoren her. (Chem.-Ztg. 48. 6. Adlershof-Berlin.)

JUNG.

Elemente und anorganische Verbindungen.

Lavoie, *Bemerkungen über die Chloridbestimmung im Borax*. Das Verf. von MOHR kann nur bei Boraxlsgg. von 1,0 bis 0,5% angewendet werden, bei schwächeren nicht, weil Ag_2O , und bei stärkeren nicht, weil Ag-Borat ausgeschieden u. die B. von $AgCrO_4$ verzögert wird. Das Verf. von MOHR unter Zusatz von HNO_3 u. $CaCO_3$ gibt falsche Resultate. Das Verf. von CHARPENTIER-VOLHARD gibt, wenn zuerst $AgCl$ u. Ag-Borat gebildet u. diese dann mit HNO_3 zers. werden, die besten Werte u. kann in allen Fällen angewendet werden. (Journ. Pharm. de Belgique 5. 821—23. 837—39. 1923. Univ. Lüttich.)

DIETZE.

L. W. Winkler, *Nachweis und Bestimmung des Jods im Vollsals*. Unter Vollsals versteht man in der Schweiz u. in Österreich $NaCl$ mit 5 mg KJ auf 1000 g, das zur Anregung der Absonderungstätigkeit der Schilddrüse gegeben wird. Zum Nachweis von J bringt man in eine Trichterröhre (ca 20 ccm) einen Wattebausch benetzt mit starkem A., drückt mit Glasstab nieder, wäscht mit A. einigemal aus, schüttet 10 g gepulvertes Vollsals ein u. deckt 5 mal mit je 5 ccm A. (95%); die alkohol. Lsg. trocknet man, nach Zusatz von 1 Tropfen $NaOH$, auf dem Dampfbade ein, löst Rückstand in 2 ccm W., gießt durch ein Wattebäuschchen, wäscht 3 mal mit je 1 ccm W., fängt Fl. in dünnwandigem Fläschchen (10 ccm) mit Glasstopfen auf, gibt 0,5 ccm CS_2 , 2—3 Tropfen verd. H_2SO_4 (1:10) u. 1 Tropfen $NaNO_2$ -Lsg. (1:1000) zu u. schüttelt kräftig durch. Bei Ggw. von 1 mg KJ in 1000 g Salz ist CS_2 merkbar gefärbt, bei 2 mg KJ blaßrosenrot, bei 5 mg KJ deutlich rosenrot. Bei natürlichem J-haltigen $NaCl$ ist die Probe nur bedingt anwendbar, weil A. hier die Jodide nur teilweise auslaugt. — Zur Best. wird das früher beschriebene Verf. (Pharm. Zentralhalle 63. 386; C. 1922. IV. 1922) in verfeinerter Ausführung empfohlen. Zur Unschädlichmachung von Spuren Mn ist ein Zusatz von Oxalsäurelsg. zweckmäßig. (Pharm. Zentralhalle 64. 511—13. 1923. Budapest.)

DIETZE.

Em. Riegler, *Chronometrische Jodbestimmung in löslichen Jodiden*. Die Methode beruht darauf, daß die zur Anlagerung von Jod an Acetylaceton notwendige Zeit der Menge des J direkt u. der Konz. des Acetylacetons umgekehrt proportional ist. Genau 10 ccm der neutralen Jodidlsg., die nicht mehr als 300 u. nicht weniger als 20 mg J/L enthalten darf, werden mit je 5 Tropfen 2% $NaNO_2$ -Lsg., Stärkelsg. u. 15 Vol.-% H_2SO_4 u. darauf mit 1,0 ccm 2% w. Acetylacetonlsg. versetzt. Die Zeit vom Zugeben der letzten Lsg. bis zum völligen Verschwinden der blauen Farbe wird abgestoppt. Bei 18° entsprechen je 5 Sek. 0,1 mg J. (Bulet. Soc. de Chimie din România 5. 3—5. 1923. Jassy.)

REIHLEN.

Jean Bordas, *Über eine Ursache des Irrtums bei der Methode von JODLEAUBER zur Bestimmung des Gesamtstickstoffs*. Vf. fand, daß die Methode von JODLEAUBER

(C. 86. 433) in Ggw. von Tanninverb. nicht anwendbar ist, da Polyphenole mit reduzierenden Eigenschaften einen erheblichen Verlust an N verursachen. Die Ggw. von nicht reduzierenden Diphenolen (Resorcin) störte die exakte Best. nicht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 696—97. Ann. des Falsifications 16. 526—27. 1923.)

BOCK.

Barbu N. Angelescu, *Bestimmung von Barium als Oxalat*. Ba läßt sich bei Serienanalysen genau und einfacher als BaSO_4 als Oxalat bestimmen. Das $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ wird mit Ammoniumoxalat aus 75% alkoh. Lsg. gefällt, 15 Min. auf dem Wasserbad erhitzt, auf gewogenem Filter mit 75% A. gewaschen, bei 70° getrocknet u. als $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ gewogen. Als Korrekturgröße sind auf 0,2 g Ba-Salz 2 mg zum Wägekörper zuzuzählen. (Bulet. Soc. de Chimie din România 5. 12—14. 1923. Bukarest.)

REIHLEN.

Gerhard Jander und Berthold Weber, *Beiträge zur quantitativen Bestimmung und Trennung des Aluminiums*. Vff. teilen eine Abänderung des App. u. der Arbeitsweise zur Best. des Al (vgl. JANDER u. WENDEHORST, Ztschr. f. angew. Ch. 35. 244; C. 1922. IV. 107) mit, die gestattet, das übergehende AlCl_3 frei von MgCl_2 u. MnCl_2 durch vorsichtiges, wiederholtes Resublimieren des ersten Sublimats zu erhalten. Im Gegensatz zu F. HAHN (Ztschr. f. angew. Ch. 35. 298 [1922]) beweisen die Verss., daß sich kleine Mengen Mg neben viel Al als MgNH_4PO_4 sehr wohl bestimmen lassen. — SiO_2 bleibt bei der Sublimation im Rückstand; das Si der Metallsilicide geht quantitativ in Form von Siliciumwasserstoffen oder SiHCl_3 in die Vorlage, ebenso elementares Si. Man kann den Tonerdegehalt bestimmen, indem man den Rückstand mit verd., lauwarmer HCl aufnimmt u. SiO_2 mit HF entfernt. Bei Reinaluminium oder Al mit Mg setzt oft die Rk. nicht ein; es gelingt, sie durch Erzeugung von Druckschwankungen einzuleiten. Vff. suchen den Grund darin, daß das Al mit einer dünnen, zusammenhängenden Oxydschicht überzogen ist, die bei Druckschwankungen zerrißt. Bei Legierungen mit edleren Metallen ist die Oxydschicht nicht zusammenhängend. (Ztschr. f. angew. Ch. 36. 586—90. 1923. Göttingen)

JUNG.

André P. Ortodocsu und Marcelle Ressay, *Neue charakteristische mikrochemische Reaktionen zum Nachweis von Antimon und Zinn*. Man bringt auf den Objektträger einen Tropfen Kochsalzlg. (17 g/l) neben einen solchen der verd. salzsauren Lsg. der Chloride. An der Berührungszone entstehen bei Sn sechsstrahlige Sternchen von 2SnCl_2 , 3NaCl , bei Sb vierstrahlige von NaSbCl_6 . Kein anderes Metall gibt diese Rk., die auch umgekehrt zum Nachweis von Na dienen kann. Empfindlichkeit der Probe für Sn 0,08 mg, für Sb 0,06 mg. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 991—4. 1923.)

REIHLEN.

Raleigh Gilchrist, *Untersuchungen über die Platinmetalle*. IV. *Die Bestimmung von Iridium in Platinlegierungen durch die Methode des Schmelzens mit Blei*. (III. vgl. NEVILLE, Trans. Amer. Electr. Soc. 43. 371 [1923]) Die Methode von DEVILLE u. STAS (Procès-verbaux, Comité International des Poids et Mesures 1877, S. 185, s. auch TREADWELL, Analyt. Chemie II., 9. Aufl., S. 228) wurde an Legierungen aus den sorgfältig gereinigten Elementen von genau bekanntem Ir-Gehalt nachgeprüft. Die Resultate fielen stets etwas niedrig aus, da Ir sich etwas in Königswasser löst. Die Angaben von DEVILLE u. STAS (l. c. SS. 162 u. 191), daß Pd u. Rh. die Best. nicht stören, während Ru u. Fe als Ir mitgewogen werden, wurden bestätigt. Ferner wurde gefunden, daß Gold ohne Einfluß ist, u. daß man die Konz. von HNO_3 u. Königswasser, die Pb-Menge, Dauer u. Temp. des Schmelzens innerhalb weiter Grenzen variieren kann. Die Trennung des Ir vom Fe gelingt durch Schmelzen mit Zn, Entfernen des Überschusses mit HCl u. Schmelzen der Zn-Legierung mit K-Pyrosulfat. Beim Digerieren mit verd. H_2SO_4 bleibt nur das Ir ungel. zurück. Bzgl. einiger kleinerer Modifikationen des Verf.

vgl. Original. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 2820—28. 1923. Washington, Bureau of Standards.)

HEBTER.

A. de Gramont, *Über die Anwendung des Acetylsauerstoffbrenners in der Spektralanalyse. Anwendungen in der Mineralogie.* Nach der früher angegebenen Methode (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 1364; C. 1914. I. 454) gelingt es besonders gut u. empfindlich nachzuweisen die Alkalien, Erdalkalien, Cu, Ag, Ga, In, Tl, Cr, Mn, Te, Cs, Ni, Sn, Pb u. Bi. Ein oder 2 Strahlen geben freilich auch Mg, Zn, Cd, Hg; keine Linien zeigen sich von Metalloiden, seltenen Erden, Ti, Zr, Th, V, Columbium, Ta, Mo, W u. U. — Vf. untersuchte mit dieser Methode hauptsächlich Minerale von Madagascar in bezug auf Verteilung der seltenen Alkalien, des Ga u. Tl. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1104—9. 1923.)

BEHLE.

Organische Substanzen.

Sakuji Kodama, *Einige Änderungen an der colorimetrischen Methode zur Adrenalinbestimmung nach Folin, Cannon und Denis.* An Stelle der wenig haltbaren Harnsäuretestlg., deren Färbung durch das Reagens auch schnell veränderlich ist, empfiehlt Vf. ähnlich wie AUTENRIETH u. QUANTMEYER (Münch. med. Wechschr. 68. 1007; C. 1921. IV. 848) eine Lsg. von je 4 ccm 1%ig. Wasserblau u. Nigrosin von GRÜBLER, 10 ccm 10%ig. Lsg. von $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ u. 10 ccm HCl (D. 1,05) in 100 ccm. Sie entspricht im Dubosqschen Colorimeter bei 20,6 mm in der Farbe 0,1 mg Adrenalin bei 20 mm, u. es können so 0,05—0,4 mg Adrenalin genau bestimmt werden, während bei $>0,5$ mg die Werte zu niedrig ausfallen. Temp. am besten 14°. Für die Herst. des Phosphorwolframsäurereagenses müssen allerreinste Materialien benutzt werden. (Journ. of biochem. 1. 281—87. 1922. Sendai, Tôhoku Univ.; Ber. ges. Physiol. 20. 244—45. Ref. WOLFF.)

SPIEGEL.

Edward S. Rose, *Übersicht über die Verfahren zur Bestimmung von Acetanilid.* Zur Best. von Acetanilid in Tabletten, Pillen, Pulver, Cachets u. Brausesalzen eignen sich das „Tribromanilin“- u. das „Acetylradikal“-Verf. Bei dem ersteren kocht man 0,15—0,30 g Acetanilid mit 40 ccm HCl-Reagens 30 Min. am Rückflußkühler u. titriert h. mit $\frac{1}{2}$ n. Bromlsg. (Zusatz von Br zu einer fast gesätt. wss. Lsg. von 50 g KOH, bis nichts mehr absorbiert wird, Verdünnen zum Lösen ausgeschiedener Salze, Erhitzen zur Vertreibung des Überschusses Br, Filtrieren u. Zusatz von W. bis zu 1 Liter) bis zur schwachen Gelbfärbung. Bei dem 2. Verf. wird Acetanilid mit H_2SO_4 hydrolysiert u. die überdestillierende Essigsäure mit $\frac{1}{10}$ n-Alkali titriert. Bei Mischungen mit Extrakten, Alkaloiden, Antipyrin, Pyramidon usw. kann letzteres Verf. direkt mit dem Rückstand der Chlf-Extraktion ausgeführt werden. Bei Ggw. von Phenacetin ist dieses vorher als Perjodid zu entfernen. (Amer. Journ. Pharm. 95. 743—54. 1923. Cedar Rapids, Iowa.)

DIETZE.

Charles Moureu und Etienne Boismenu, *Über die Anwendung des Schiffschens Reagens bei der quantitativen Bestimmung des Acroleins.* Da das Acrolein seit 1916 von den Franzosen als Kampfgas verwendet wurde, stellte sich das Bedürfnis nach einer schnellen u. zuverlässigen Bestimmungsmethode heraus. Mit Hilfe des Schiffschens Reagens konnte dieselbe colorimetr. ausgearbeitet werden. Etwa 20 g Acrolein werden in ein Probierrohr, das eine gewogene Ampulle enthält, unter möglichstem Luftausschluß dest. Das Rohr wird sofort evakuiert, geöffnet u. die nunmehr gefüllte Ampulle zugeschmolzen, gewogen u. in die für eine Lsg. 1:2000 nötige Menge W. gebracht, zerbrochen u. durch Schütteln gelöst. Zur Darst. des Reagens werden 50 ccm $\frac{1}{100}$ ig. Fuchsinlsg. mit 250 ccm W. versetzt, 20 ccm Nabisulfit (40° B) zugemischt, sodann 2 ccm konz. H_2SO_4 zugefügt. Die mit dem Reagens in der Wärme erhaltene blaue Färbung eignet sich nicht, da 2 Lsgg. verschiedener Konz. niemals gleichzeitig miteinander vergleichbare Färbungen

zeigen. Für die k. vorzunehmende Unters. ergeben sich, da sich die Färbung allmählich entwickelt, um dann abzublauen u. zu verschwinden, folgende Regeln: 1. Es müssen gleiche Voll. der Lsgg. (eingestellte Vergleichslsg. u. Untersuchungslsg.) verwendet werden. 2. Jede Probe muß gleichzeitig mit demselben Vol. an Reagens versetzt werden. 3. Das Gemisch muß etwa 25 Min. stehen, um die höchste Farbintensität zu entwickeln. 4. Was den Verdünnungsgrad anbetrifft, so ist die Färbung der Konz. nicht proportional. Z. B. fällt bei einer Veränderung der Konz. von 100 auf 50 die Farbintensität von 100 auf 21,6. — Versuchsausführung. Es ist notwendig, Vergleichslsg. u. Versuchsprobe ohne den geringsten Zeitverlust gleichzeitig anzusetzen. Dies wurde erreicht durch Verwendung eines Y-Probierröhrchens, das sich nach unten gabelt u. mit eingeschlifftem Stopfen versehen ist. In 2 dieser Röhren werden je 10 ccm Acroleinmuster u. -probe eingefüllt, mit der Vorsicht, daß sorgfältig nur ein Zweig der Gabelröhre jeweilig gefüllt u. benetzt wird. Der andere Zweig der Gabel wird ebenso vorsichtig mit 5 ccm Schiffschens Reagens gefüllt. Die verschlossenen Röhren werden gleichzeitig durch Umdrehen gemischt u. nach Ablauf von 25 Min. colorimetr. verglichen. Jeweilig wurde eine Acroleinlsg. 1:2000 als Muster mit ebensolchen Proben, die jedoch durch jeweilig um 5 ccm steigende Zusätze an W., mit 5 ccm anfangend bis zu 50 ccm steigend, verd. waren, verglichen. In einer Tabelle werden die Schichtendicken in mm wiedergegeben, für die, bezogen auf 25 mm der Musterlsg. gleiche Farbintensität erzielt wurde. Diese Ergebnisse werden ferner durch ein Diagramm zusammengefaßt, das somit die Kurve der Veränderung der Farbintensitäten unter dem Einfluß der Verd. wiedergibt. Die Diagrammkurve beginnt bei einer Färbungsintensität (Schichtendicke in mm) von 10,3 u. einer Konz. (in mg pro l) von 333,3 u. geht fast als Gerade zu einer Färbungsintensität von 25 bei einer Konz. von 500. Unter Benutzung dieser Kurve beschränkt sich die Acroleinbest. auf eine einfache colorimetrische Unters. Es genügt, aus reinem, frisch dest. Acrolein eine Musterlsg. 1:2000 herzustellen, sodann die Unters.-Probe auf annähernd den gleichen, jedoch stets etwas schwächeren Verd.-Grad zu bringen. Dies gelingt schnell, wenn 10 ccm der Musterlsg. u. 10 ccm der Probe in Probierröhren mit je 5 ccm Reagens versetzt werden. Schon vor Ablauf von 2 Min. unterscheidet man deutlich, ob die Färbung der Probelsg. stärker gefärbt ist als die Musterlsg. Bejahendenfalls wird die Probelsg. auf $\frac{1}{10}$, $\frac{1}{100}$ oder $\frac{1}{1000}$ verd., u. nach 3—4 Vergleichen ist leicht der gewünschte Verd.-Grad festgestellt. Nunmehr wird die passend verd. Lsg. mit Hilfe der Gabelröhren mit der Musterlsg. verglichen. Das Diagramm liefert den Analysenwert: die Höhe der Musterlsg., für welche Farbgleichheit besteht, wird als Ordinate eingetragen; der Schnittpunkt der Ordinate mit der Kurve liefert sofort auf der Konzentrationsachse den Gehalt der Probelsg. — Die Genauigkeit der Methode wurde zu 2% festgestellt. Dem Acrolein zugesetzte Stabilisatoren wie Pyrogallol, Brenzcatechin, Hydrochinon, Gallussäure u. Tannin beeinträchtigen die Best. nicht. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 27. 49—54; 89—97. 1923.) SIELISCH.

Al. Ionescu, Elise Spirescu und D. Popescu, *Neue volumetrische Methode zur Acetonbestimmung*. Verf. beruht auf Fällung des Acetons als SO_4Hg_2 , 3HgO , $4\text{CO}(\text{CH}_3)_2$ nach DENIGÈS (C. r. d. l'Acad. des sciences 127. 63; C. 99. I. 233) u. Titration des Hg mit NaCl nach VOTOCEK u. KASPAREK (Bull. Soc. Chim. de France (4) 33. 110; C. 1923 IV. 520.) 1—10 ccm Acetonlsg. werden am Rückflußkühler 20 Min. mit 10 ccm 50%ig. H_2SO_4 , 10 ccm Hg-Lsg. (50 g HgO , 200 g H_2SO_4 konz. auf ein l) u. 100 ccm W. gekocht; der ausgewaschene Nd. wird ohne Filter in 25 ccm HNO_3 — H_2SO_4 1:2 gel., bis zur bleibenden Rötung mit KMnO_4 , dann mit 12 Tropfen 10%ig. Nitroprussidnatriumlsg. versetzt u. mit $\frac{1}{10}$ -n. NaCl-Lsg., bis zum Verschwinden der Trübung titriert. 1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaCl entspricht

empirisch 2,8 mg Aceton. (Bulet. Soc. de Chimie din România 5. 15—21. 1923. Bukarest.)

REIHLEN.

Friedrich Auerbach und Deodata Krüger, *Die polarimetrische Bestimmung der Äpfelsäure*. Nach eingehender Erörterung des hierzu bereits vorliegenden Schrifttums besprechen Vff. die Vorarbeiten, die bei Ausarbeitung des Verf. zu leisten waren, sowie das Verf. selbst u. seine Grundlagen. Es muß dazu auf das Original verwiesen werden. Die prakt. Anwendung des Verf. auf die Unters. von Fruchterzeugnissen wird noch nicht behandelt. Das Verf. beruht auf der starken Steigerung der opt. Aktivität von *Äpfelsäure* u. *Weinsäure* durch U- u. Mo-Verb.; durch stete Einhaltung gleichmäßiger u. der Komplexb. günstiger Beschaffenheit der Lsgg., deren Drehungswinkel zu messen war, konnte die Genauigkeit u. Sicherheit des Verf. wesentlich erhöht werden. Es wurden so Verff. ausgearbeitet, nach denen *Äpfelsäure* u. *Weinsäure*, wenn sie einzeln als Na-Salze in Lsg. vorhanden sind, bestimmt werden können. Das molekulare Drehungsvermögen ist unter den gewählten Bedingungen bis zu Konz. von 0,1 mol. in 1 l der gemessenen Lsg. konstant, u. zwar für U-*Äpfelsäure* -700° , Mo-*Weinsäure* $+1044^\circ$, bei höheren Konz. sinkt es allmählich; dagegen steigt es für U-*Weinsäure* mit zunehmender Konz. bis zum Höchstwerte $+650^\circ$, um dann langsam zu fallen; für Mo-*Äpfelsäure* steigt es zunächst mit der Konz., ist dann aber nahezu konstant, etwa $+1020^\circ$. Infolge des entgegengesetzten Vorzeichens der Drehung von U-*Äpfelsäure* u. U-*Weinsäure* u. des gleichen Vorzeichens der Drehung von Mo-*Äpfelsäure* u. Mo-*Weinsäure* ist es möglich, beide Säuren, wenn sie gemischt vorliegen, auf polarimetr. Wege zu bestimmen. Bei Ggw. von Citronensäure ist dies aber unmöglich, bei Ggw. einer Reihe anderer Säuren nicht sicher, weil dadurch die Drehungsverhältnisse der Komplexverb. der *Äpfel-* u. *Weinsäure* erheblich beeinflußt werden. Um deshalb in Fruchterzeugnissen u. ähnlichen Säuregemischen die *Äpfelsäure* zuverlässig polarimetr. ermitteln zu können, empfiehlt es sich, zugleich mit der Entfernung von Zucker, Pektin- u. Farbstoffen u. a. auch die Hauptmenge der *Weinsäure*, Citronensäure u. anderer organ. Säuren abzuscheiden. Es wird dabei die *Äpfelsäure* als wss. Lsg. von Ba-Malat mit nur wenig Ba-Tartrat u. Ba-Citrat erhalten; um von diesen kleinen Mengen beider Säuren unabhängig zu sein, setzen Vff. dem mit A. gefällten Ba-Malat stets soviel Ba-Tartrat u. Ba-Citrat zu, daß die wss. Lsg. des Ba-Malats daran gesättigt ist. Der unter diesen Bedingungen bestehende Zusammenhang zwischen Konz. der *Äpfelsäure* u. dem Drehungswinkel wurde experimentell u. rechner. ermittelt. Danach kann *Äpfelsäure* auch bei Ggw. von *Weinsäure* u. Citronensäure mittels zweier voneinander unabhängiger polarimetr. Messungen mit ausreichender Genauigkeit bestimmt werden. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel 46. 97—154. 1923. Berlin, Reichsgesundheitsamt.) RÜHLE.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

J. Froidevaux, *Über die Bestimmung des Ammoniakstickstoffs in organischen Stoffen*. Krit. Aussprache zu dem Vortrage des Vfs. (Ann. Chim. analyt. appl. [2] 4. 199; C. 1923. II. 5), wobei Sellier die Berechtigung zur Verallgemeinerung des Verf. bestreitet, weil Vf. die Amide pflanzl. Ursprungs nicht berücksichtigt hat, die sich aber gerade durch große Empfindlichkeit gegen die Na_2CO_3 -Lsg. auszeichnen. (Chimie et Ind. 9. 270—71.)

RÜHLE.

J. Garola, *Über die Bestimmung des Phosphors in organischen Stoffen*. Um Verlusten an P, die durch einfaches Veraschen der Stoffe, z. B. Körnerfrüchte, eintreten können, vorzubeugen, kann man die Substanz entweder nach KJELDAHL verbrennen u. die P_2O_5 wie üblich fällen, was weitläufig ist, oder, was Vf. empfiehlt, die Substanz (5 g) mit MgO (0,2 g) glühen, die Asche mit HCl aufnehmen u. die Fällung der P_2O_5 als MgNH_4PO_4 durch Zusatz von 20 ccm NH_4 -Citrat be-

wirken. Vergleichsverss. nach beiden Verff. zeigen völlige Übereinstimmung. (Ann. Chim. analyt. appl. [2] 5. 326—28. 1923. Chartres.) RÜHLE.

Edward J. Stieglitz, *Der histologische Jodnachweis*. Durchströmung des Tieres sofort nach dem Tode mit $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (200 cem 5%ig.), Organe 24 Stdn. in Formalin härten (10% Formalin in 5%ig. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg.). Statt Pb kann auch Pd genommen werden. — Man findet so nach intravenöser Zufuhr von NaJ das J fast nur in den Parenchymzellen der Drüsen. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 22. 89—98. 1923. Baltimore.) MÜLLER.

Gerhard Hecht, *Bestimmung des Organkalkes nach de Waard*. (Vgl. HIRTH u. KLOTZ, C. r. soc. de biologie 88. 1153; C. 1923. IV. 317.) Diese Ca-Analyse liefert noch bei 0,1 mg Ca Werte, die $<5\%$ vom reellen Wert abweichen; Ggw. von H_2PO_4 , Mg, Fe in bestimmten Mengen stört nicht. Es sind geringere Substanzmengen notwendig als bei den älteren Arten der Organkalkbest. (Biochem. Ztschr. 143. 342—46. 1923. Göttingen, Pharmakol. Inst.) WOLFF.

K. Thomas und J. Kapfhammer, *Die Bestimmung pflanzlicher Zellmembrane bei Ausnutzungsversuchen*. I. Vorbereitung des Materials: Trocknen u. Pulvern mit Hilfe einer Zerreib- oder Mahlmühle; fettreiche Materialien vorher durch Extraktion mit A. event. (bei Kot) unter Zusatz von 3% HCl Gas entfetten. Erschöpfendes Ausziehen mit A. bis zur annähernden Farblosigkeit u. bis eine Probe mit reichlich W. nicht mehr opalesciert, auch beim Stehenlassen nicht flockt; dann mit W., bis ein Tropfen, auf einer Glasplatte eingedunstet, nur noch eine bauchartige Trübung als Rückstand hinterläßt. Trennung durch starkes Zentrifugieren in großen Nickelbechern mit 4000 Umdrehungen, sonst filtrieren durch Preßstuch (z. B. in DE HAENS Kolloidfilter). Eiweißreiches Material wird mit Trypsin, stärkereiches mit Malzdiastase aufgeschlossen; es wird mit der 15fachen Menge W. gründlich durchgekocht. Die Fermentlag. muß vorher klar filtriert sein. Trotz der vielfachen Umfällungen ist besonders beim Zentrifugieren, da sämtliche Extraktionen ohne Gefäßwechsel vorgenommen werden, der Verlust sehr gering. — II. Isolierung der Zellmembran: erfolgt am besten durch Kochen mit einer frisch bereiteten 40%ig. Lsg. von Chloralhydrat; es genügen meist 5 g des vorgereinigten Materials u. das 20—40fache Vol. der Chloralhydratlag. Beim Kochen mit gesätt. Chloralhydratlag. wird mit der Zeit etwas Zellmembran in Lsg. gebracht. — III. Best. der einzelnen Bestandteile der Zellmembran: Chlorierung u. Sulfitextraktion, solange fortgesetzt, bis sich die Sulfitlag. nicht mehr oder bei Kot nur noch hellbraun färbt, ergibt die Rohcellulose. Jetzt ist noch Lignin anwesend, es muß noch einmal chloriert werden. Der nicht in Lsg. gegangene Rückstand wird mit Hilfe von A. getrocknet. In ihm ist der Gehalt an W., Asche, Eiweiß (= $N \times 6,25$), Pentosan zu bestimmen. Abgezogen von der Rohcellulose ergibt sich so die Reincellulose + Hexosan. Eine scharfe Unterscheidung beider läßt sich nicht geben. Da Galaktose beim Aufbau beteiligt ist, würde es auch nicht genügen, die Menge der nach milder Spaltung vorhandenen gärfähigen Hexosen zu bestimmen. Für Ausnutzungsverss. ist die Methode genau genug. Gefunden wurde:

In 100 g Zellmembran aus	Kleie	27,3—29,4 g	Reincellulose + Hexosan
in 100 „	„ „ Weißkohl	39,6—41,6 „	„ + „
in 100 „	„ „ getrocknet. Mohr-		
	rüben	40,2—43,0 „	„ + „
in 100 „	„ „ Kot nach Misch-		
	kost	32,2—33,0 „	„ + „
in 100 „	„ „ frischem Weißkohl	1,22—1,26 „	„ + „

(PELÜGERS Arch. d. Physiol. 201. 6—13. 1923. Leipzig, Univ.)

ARON.

G. Dorf Müller, *Über die Bestimmung des Peroxydasegehaltes in Pflanzensäften*. Läßt man die Zers. des H_2O_2 durch Peroxydase in Ggw. von Pyrogallol erfolgen,

so bildet sich *Purpurogallin*, dessen in einer bestimmten Zeit abgeschiedene Menge ein Maß für die Wirksamkeit des Enzympräparates ist. Zu dem bereits von verschiedenen Forschern angewandten Verf. brauchte Vf. sehr viel weniger Substanzmengen als andere, indem er durch Zugabe wechselnder Enzymmengen eine Purpurogallinausscheidung erhielt von der gleichen Farbstärke wie eine Vergleichslsg. Als solche bewähren sich die NH_4 -Pikratlsg. vom Silberschen Colorimeter (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 26. 282; C. 1913. II. 1701) für einen N_2O_5 -Gehalt von 0,15 oder 0,04 mg. Man gibt zu 190—195 ccm W. 5 ccm einer 10%ig. Pyrogallollsg. u. die ungefähr erforderliche Saftmenge, die man durch einen Vorvers. bestimmt. Man erwärmt auf 20—20,5° u. versetzt mit 1,5—2 ccm einer 1%ig. H_2O_2 -Lsg. Nach genau 5 Minuten gibt man zu 10 ccm der Lsg., aus der sich kein Purpurogallin abscheiden darf, 2 Tropfen verd. H_2SO_4 u. schüttelt mit 15 ccm Ä. in einem hohen, reagenflaschenähnlichen, mit Glasstopfen verschließbaren Rohre aus. Das Rohr hat denselben Durchmesser wie der zugeschmolzene Glaszylinder des Silberschen Colorimeters. Durch verschiedene Dosierung der Enzymmenge erzielt man nach 3—4 Verss. die gewünschte Farbstärke der Ätherlsg. Einige ccm Enzymlsg. mehr oder weniger haben auf die Genauigkeit der Best. keine Einw. Bei schwacher Enzymlsg. wird man nur soviel W. anwenden, als zur Herst. von 200—205 ccm Gesamtfl. nötig ist. Da die Zunahme der Farbstärke kurz vor Erreichung des Farbtones 0,15 oder 0,04 sehr langsam erfolgt, muß man stets die Höchstmenge an Enzymlsg. als entscheidend annehmen, die eben noch den gewünschten Farbton hervorruft. Die Genauigkeit des Verf. nimmt mit steigender Verdünnung zu, um bei sehr starken Verdünnungen allmählich wieder abzunehmen. Peroxydaselegg., von denen weniger als 0,1 ccm die Farbstärke 0,15 erzeugen, sind vor der Prüfung zu verdünnen; es sollen etwa 0,15—0,25 ccm die Farbstärke 0,15 hervorrufen; es sind aber auch noch stärkere Verdünnungen hierzu geeignet. Die Genauigkeit ist dieselbe, gleichgültig ob man die Farbe 0,15 oder 0,04 erreicht. Die Wirksamkeit sehr schwacher Peroxydaselegg., von denen 200 ccm noch nicht die Farbe 0,04 erreichen, kann bestimmt werden, indem man eine entsprechend größere Menge, etwa 40 ccm, der Lsg. mit 15 ccm Ä. auszieht. Wenn mindestens 0,07 ccm u. höchstens 135—145 ccm der Enzymlsg. zur Erreichung der Farbstärke 0,15 nötig sind, kann der relative Enzymgehalt mit einer Genauigkeit von $\pm 10\%$ bestimmt werden. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1923. 316—22.)

RÜHLE.

C. Ghigliotto, Nachweis sehr geringer Mengen Salpetersäure bei Vergiftungen. Die Magenwand wirkt wie eine Beize selbst auf sehr verd. (1 : 1000) Lsg. von HNO_3 ; spült man sie, nachdem sie mit HNO_3 -haltiger Fl. in Berührung gewesen ist, anhaltend mit fließendem W. u. drückt sie dann zwischen Fließpapier ab, so gibt sie, wenn man sie mit Diphenylaminschwefelsäure zusammenbringt, eine stark blaue Rk. auf HNO_3 . Die Rk. mit Brucin tritt, besonders bei verd. Säure, nicht so scharf ein. (Ann. Chim. analyt. appl. [2] 5. 325. 1923. Santiago [Chile].) RÜHLE.

C. Ghigliotto, Über die Löslichkeit des Quecksilbersulfids in Ammoniak und ihr Einfluß auf den Nachweis des Arsens und des Quecksilbers selbst. Bei der Zers. der organ. Substanz in toxikolog. Analysen gibt die erhaltene Lsg. auch bei Abwesenheit von Metallen mit H_2S gelbe Ndd., die aus S u. organ. Stoffen bestehen, u. zwar um so größere Mengen davon, je weniger weit die Zers. vorgeschritten war. Ist Hg vorhanden, so fällt dieses durch H_2S mit aus u. löst sich mit den andern ausgefällten Stoffen völlig wieder in NH_3 , so daß es dem Nachweise entgehen kann. Es ist deshalb erforderlich, den mit H_2S erhaltenen Nd. ein zweites Mal zu zerstören. Hg würde außerdem den Nachweis von As im Marshschen App. verhindern. (Ann. Chim. analyt. appl. [2] 5. 326. 1923. Santiago [Chile].) RÜHLE.

Herbert Kahn, Weitere Ergebnisse meiner Flockungstrübungsreaktion. Erwiderung auf IZAR. (Vgl. Klin. Wchschr. 2. 641; C. 1923. IV. 445.) Mittels der

Flockungsstrübungserk. des Vfs. (vgl. Klin. Wchschr. 1. 372; C. 1922. I. 839) gelingt es, einen malignen Tumor der inneren Organe mit Sicherheit auszuschließen, wenn Trübung erst bei 0,4 ccm der Na-oleat. Lsg. mit 0,1% Oleinsäure auftritt. (Klin. Wchschr. 2. 2241—42. 1923. Altona, Städt. Krankenh.)

FRANK.

H. Penau und H. Simonnet, *Physiologische Prüfung der Insulinzubereitungen*. Es scheint vorteilhaft zu sein, das kanad. Verf. zur pharmakodynam. Titrierung der Insulinzubereitungen am Kaninchen durch das von den Vff. angewendete Verf., bei dem die bessernde Wrkg. des Insulins auf von der Pankreasdrüse befreite Hunde festgestellt wird, zu vervollständigen. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 28. 385—95. 1923.)

DIETZE.

B. Laquer, *Über Insulin und seine Eichstätte in Holland*. Die Versuchstiere erhalten alle 14 Tage eine Injektion von Insulin, der Blutzucker wird nach dem Verf. von FOLIN u. WU alle 1½—2 Stdn. bestimmt. Die sog. Einheit (Unity) ist das Drittel derjenigen Menge Insulin, die imstande ist, bei der Mehrzahl der injizierten Kaninchen eine Blutzuckererniedrigung unter die Hälfte des Anfangswertes bezw. auf 0,45‰ zu bringen. Bei dieser Grenze treten öfters Krämpfe auf, die nach subcutaner Einspritzung von *Glucose* sehr schnell aufhören. Insulin „BAYER“ wird ebenfalls in Amsterdam standardisiert. (Therapie d. Gegenwart 64. 435—36. 1923. Wiesbaden.)

FRANK.

Paul Bornkessel, Berlin, *Vorrichtung zum Halten von gläsernen Meßinstrumenten*, insbesondere *Thermometern, Büretten* o. dgl., dad. gek., daß aus einem Metallblech Zungen ausgestanzt sind, von denen die aufwärtsgebogene als Aufhängemittel, die abwärtsgebogene als weitere Stütze bezw. Schutz für das untere Ende des Meßinstrumentes oder zur Befestigung eines Gefäßes dient. — Der Einfluß der Temp. des tragenden Körpers auf die Meßinstrumente ist weitgehend ausgeschaltet. (D. R. P. 384273 Kl. 421 vom 31/10. 1922, ausg. 8/11. 1923.)

KÜHLING.

Armin Körper, Staßfurt, *Probenehmer, besonders für körniges oder pulverförmiges Gut*, mit auf einer drehbaren Trommel angeordneten Schöpfarmen, 1. dad. gek., daß die hohlen Schöpfarme in das Innere der Trommel münden u. die Probe in den Innenraum der Trommel leiten, aus dem sie dann in beliebiger Weise, z. B. mittels Leitflächen abgeführt wird. — 2. dad. gek., daß die Schöpfarme zwecks Änderung ihres Wirkungsbereiches verstellbar sind. — Die Vorr. gestattet die Entnahme einer Durchschnittsprobe in der ganzen Höhe einer Gutschicht. (D. R. P. 384810 Kl. 421 vom 22/9. 1922, ausg. 27/11. 1923.)

KÜHLING.

Michael Nikel, Lemberg, *Vorrichtung für Gasdichtemessung nach Bunsen*. mit während der Messung sinkendem Druck, bei welcher durch den Druck des in den Meßraum eingedrückten Gases, die Sperrfl. aus jenem Raum in den diese aufnehmenden Sammelraum gedrückt wird, dad. gek., daß in diesem Raum über dem Spiegel der Sperrfl. ein durch eine ständig von der Außenluft abgeschlossene u. gleichbleibende Luft-, Gas- oder Dampfmenge vorhanden ist, welche durch das beim Eindringen des zu untersuchenden Gases in den Meßraum erfolgende Hineindrücken der Sperrfl. in den Sammelraum zusammengepreßt wird. — Die Vorr. gestattet trotz ihrer geringen Größe die Durchführung der Messung mit verhältnismäßig hohem Druck (etwa ½, Atm.), wodurch eine besonders hohe Genauigkeit erreicht wird. (D. R. P. 384809 Kl. 421 vom 4/2. 1922, ausg. 16/11. 1923.)

KÜHLING.

Arnold Encken, Breslau, *Heizwertbestimmung von festen und flüssigen Brennstoffen*, bei welcher eine relativ geringe Substanzmenge in einem doppelwandigen evakuierten Calorimetergefäß aus Glas oder Metall verbrannt wird, dad. gek., daß die Verbrennung unter etwa einer Atm. Druck bei einem 3- bis 4-fachen Über-

schuß an O₂ u. unter Verwendung einer Fl. von geringer spezif. Wärme oder einem Metall als calorimeter. Substanz erfolgt. — Es ist zweckmäßig, das Gefäß nach Einführung des zu verbrennenden Stoffes einige Mal abwechselnd zu entlüften u. mit O₂ zu füllen. (D. R. P. 384421 Kl. 42i vom 14/6. 1922, ausg. 17/11. 1923.)

KÜHLING.

Siemens & Halske Akt.-Ges., Siemensstadt b. Berlin (Erfinder: Max Moeller, Berlin), *Messung des Kohlenoxydgehalts und Kohlendioxyd-(Kohlensäure-)Gehalts von Rauchgasen vermittels gleicher Vorrichtungen*, in denen die Rauchgase an einem elektr. geheizten Meßdraht vorbeigeführt werden, dessen elektr. Widerstand gemessen wird, 1. dad. gek., daß zwecks Messung des CO₂-Gehalts der Meßdraht schwach, zwecks Messung des CO-Gehalts dagegen so stark erhitzt wird, daß das CO zu CO₂ verbrannt wird. — 2. dad. gek., daß die Erhitzung bis zur Verbrennungstemp. des CO mit Hilfe von Wechselstrom erfolgt, der dem zur Messung dienenden Gleichstrom überlagert wird. — Bei der Verbrennungstemp. des CO ist der Einfluß des vorhandenen CO₂ auf die Messung so gering, daß er die Best. des CO-Gehalts prakt. nicht beeinflußt. (D. R. P. 386908 Kl. 42i vom 29/7. 1922, ausg. 19/12. 1923)

KÜHLING.

Claudius H. M. Roberts, Washington, *Feststellung und Bestimmung von in Luft oder anderen Gasen befindlichen Gasen*. An der Innenwand eines zylindr. Behälters aus Glas o. dgl. befindet sich eine gleichfalls zylindr. Elektrode aus Pt. Innerhalb dieser Elektrode ist ein von 2 isolierten Drahtwickelungen umgebener Kern aus feuerfester M. so angeordnet, daß zwischen ihm u. der erwähnten zylindr. Elektrode ein schmaler Weg für das zu untersuchende Gas bleibt. Von den beiden Drahtwickelungen ist die eine mit einem Heizstromkreis, die andere mit einem Meßstromkreis verbunden. Letzterer endet andererseits in der zylindr. Pt-Elektrode. In beide Stromkreise sind Ampère- u. Voltmeter, sowie Rheostaten eingeschaltet, in den Meßstromkreis kann auch noch ein Umschalter u. eine Läutevorr. o. dgl. geschaltet werden. Zum Gebrauch wird die Einrichtung dadurch geeicht, daß der innerhalb der zylindr. Elektrode befindliche Kern auf eine bestimmte Temp. geheizt, ein Strom des reinen Gases (Luft) durch den Hohlraum geleitet u. der Meßstromkreis so eingestellt wird, daß er den Widerstand des Luftstroms überwindet. Dann wird die Luft mit gemessenen Mengen der zu bestimmenden Beimengungen versetzt u. die Änderungen der Ausschläge in den Meßvorr. bestimmt, bezw. das Läute- o. dgl. -werk so eingestellt, daß es bei einer bestimmten Höhe der Beimengung in Tätigkeit tritt. (A. P. 1421720 vom 3/6. 1920, ausg. 4/7. 1922.) Kt.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M. (Erfinder: Fritz Sander, Griesheim a. M., und Otto F. Brumann, Zürich), *Turbinenähnliche Mischvorrichtung* für Fl. untereinander oder mit Gasen oder pulverisierten Stoffen, 1. bestehend aus einem durch einen Motor angetriebenen Schaufelrad u. einem Düsensegment zum Einströmen der Fl., 1. dad. gek., daß die die Mischvorr. durch ein tangential angebrachtes Abflußrohr verlassende Fl. in das Düsensegment zurückgeführt wird. — 2. dad. gek., daß zwischen dem tangentialen Ablauf- u. dem Einlaufrohr der Fl. ein verschließbarer Behälter angebracht ist, dessen Zu- u. Abgangrohre mit Reguliervorr. versehen sein können. (D. R. P. 387066 Kl. 12e vom 22/10. 1922, ausg. 22/12. 1923.)

KAUSCH.

Henry Stafford Hatfield und Imperial Trust for the Encouragement of Scientific and Industrial Research, London, *Scheiden von fein verteilten Stoffen*.

(D. R. P. 384571 Kl. 1 b vom 27/1. 1921, ausg. 7/12. 1923. E. Priorr. 7/2. u. 4/11. 1920. — C. 1922. II. 616.)

KÜHLING.

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., und Fritz Sander, Griesheim a. M., Auswaschen des Rückstandes in Vollmantelschleudern in der Richtung zur Achse hin, 1. dad. gek., daß die Menge der in der Zeiteinheit zugeführten Waschfl. im Verlaufe des Waschvorganges allmählich in der Weise gesteigert wird, daß der Druck der Waschfl. in der Zentrifuge trotz Abnahme der D. der Mutterlauge andauernd konstant gehalten wird, u. zwar derart, daß er unterhalb, möglichst aber immer in der Nähe derjenigen Druckhöhe liegt, bei welcher eine Kanalbildung in dem Schleudergut vermieden wird. (D. R. P. 387807 Kl. 12c vom 24/5. 1922, ausg. 4/1. 1924.)

KAUSCH.

Bast & Gutt, Aluminiumwerk, Hannover, Filterplatte, bei welcher die Durchflußöffnungen durch Schlitzte und Herausbringen des zwischen zwei Schlitzten liegenden Streifens gebildet werden, 1. dad. gek., daß sämtliche Stege nur in einer Richtung u. entgegen der Strömungsrichtung der Filterfl. gebogen sind, so daß schmale Durchtrittsöffnungen in der Filterplatte entstehen. — 2. dad. gek., daß der Rand der Öffnungen hochgebogen ist. (D. R. P. 387206 Kl. 12d vom 28/7. 1922, ausg. 27/12. 1923.)

KAUSCH.

Claritwerk G. m. b. H., Kreuznach, Filtrierapparat, bei welchem der das Filtrat aufnehmende und einen zentralen Auslauf aufweisende Doppelseibrahmen auf beiden Seiten von einer angeschwemmten Filtrierschicht bedeckt ist, die auf der dem Siebrahmen abgewandten Seite von je einem Schutzsieb bedeckt ist, dad. gek., daß Federn zum Andrücken der Schutzsiebe gegen die Filtrierschichten vorgesehen sind. (D. R. P. 387525 Kl. 12d vom 13/4. 1921, ausg. 29/12. 1923.)

KAUSCH.

Anton Lippert, Berlin-Pankow, Flüssigkeitsfilter mit eingelegtem, vorgepreßtem Filterkuchen, 1. dad. gek., daß die Roststäbe der Verteilungsröste oder Rippen der Verteilungsplatten, derart abwechselnd verschieden hoch sind, daß eine Nachpressung des Filterkuchens lediglich durch die hohen Roststäbe oder Rippen erfolgt, während zwischen diesen der Kuchen locker bleibt, gegen Zerreißen aber durch die niedrigen Rippen geschützt wird. — 2. dad. gek., daß die Roststäbe oder Rippen auf den beiden Seiten der Röste oder Platten derart unsymmetrisch verlaufen, daß einem höheren Roststab (oder Rippe) auf der einen Seite ein niedriger auf der anderen Seite gegenübersteht. (D. R. P. 386686 Kl. 12d vom 6/4. 1922, ausg. 22/12. 1923.)

KAUSCH.

Alexander Vogt, Borna b. Leipzig, Sandsäulenfilter, dad. gek., daß an der Innenwand des Filterbehälters eine schraubenförmig verlaufende Rippe angeordnet ist, derart, daß das eingeschüttete lose Filtermaterial einen schraubenförmigen Hohlraum bildet, in den die Rohfl. eingeleitet wird. (D. R. P. 386933 Kl. 12d vom 19/9. 1922, ausg. 22/12. 1923.)

KAUSCH.

Plauson's Forschungsinstitut G. m. b. H., Hamburg, Kontinuierlich arbeitende Filterpresse mit einem aus durchlässigen und undurchlässigen Ringscheiben bestehenden Filterscheibenstapel nach D. R. P. 337731, dad. gek., daß die undurchlässigen Ringscheiben die durchlässigen Filterscheiben überragen derart, daß die Schnecke von den vorstehenden Kanten der Ringscheiben eine Führung erhält. (D. R. P. 387960 Kl. 12d vom 21/5. 1921, ausg. 7/1. 1924. Zus. zu D. R. P. 337731; C. 1922. II. 118.)

KAUSCH.

Paul Dehne, Freiburg i. Br., Geschlossene Filtervorrichtung mit herabsenkbaren Filterelementen, 1. dad. gek., daß an dem beweglichen, die Filtertaschen tragenden Körper ein die Wand des Gehäuses bekleidender u. mit dem Filterkörper aus dem Gehäuse heraus beweglicher Filterbeutel befestigt ist. — 2. dad. gek., daß mit dem beweglichen Körper ein Gitterkörper verbunden ist, durch den der Filterbeutel gespannt gehalten wird. — 3. dad. gek., daß der Filterbeutel mit seinem oberen

Rande an dem die Filtertaschen tragenden, beweglichen Körper mit seinem unteren Rande am Gehäuse befestigt ist. (D. R. P. 387961 Kl. 12d vom 18/11. 1922, ausg. 7/1. 1924.) KAUSCH.

Fred W. Manning, Brooklyn, N. J., übert. an: Manning Refining Equipment Corporation, Delaware, *Verfahren und Apparat zur Behandlung von Stoffen für Filter, Entfärbung und ähnliche Zwecke*. Die verwendeten Stoffe werden regeneriert, indem man sie in pulverförmigem Zustande durch einen erhitzten Gaskörper fallen läßt. (A. P. 1473491 vom 6/10. 1922, ausg. 6/11. 1923.) KAUSCH.

Anna Schmidt, Köln a. Rh., *Füllkörper aus gelochten Blechstreifen für Adsorptionstürme u. dgl.*, dad. gek., daß die Blechstreifen in regelmäßiger Wiederholung in einer Ebene verlaufende u. dazu geneigte Teilstrecken aufweisen, so daß sie durch Aneinanderfügung ihrer ebenen Teile zu einem wabenartigen, die Rieself. in eine große Anzahl einzelner Ströme zerlegenden Rieselkörper vereinigt werden können. (D. R. P. 385546 Kl. 12e vom 5/11. 1920, ausg. 27/11. 1923.) KAUSCH.

Eduard Theisen, München, *Gaswaschventilator*, Desintegratorgaswascher u. dgl., 1. dad. gek., daß in dem sich schneckenförmig erweiternden Gehäuse eine Anzahl schmaler u. senkrecht oder schräg zur Ventilatorachse stehender Ringe aus Flachisen oder Ringe aus Rundeisen, Vierkanteisen u. dgl. konzentrisch um das Ventilatorrad angeordnet sind. — 2. dad. gek., daß die in das schneckenförmige Gehäuse eingebauten Ringe direkt mit Waschl. beaufschlagt oder bespült werden. (D. R. P. 387526 Kl. 12e vom 19/8. 1921, ausg. 29/12. 1923.) KAUSCH.

Metan G. m. b. H., Lemberg, *Einrichtung zur Erzielung einer Wechselwirkung großer Gas- oder Dampfmenngen mit Flüssigkeiten* in kolonnenartigen, mit flachen, mit Öffnungen versehenen Pfannen gefüllten Schichten, 1. dad. gek., daß die Pfannen auf ihrer ganzen Oberfläche parallele, von Rändern umschlossene Längschlitze für den freien Durchgang der Gase besitzen u. derart übereinander angeordnet sind, daß die Schlitze jeder Pfanne gegen die der benachbarten Pfanne um 90 oder 180° verdreht sind. — 2. dad. gek., daß die übereinander angeordneten Pfannen gruppenweise zu selbständigen, an 4 vertikalen Wänden befestigten Elementen zusammengebaut sind, um durch Übereinanderreihen dieser Elemente an den Seiten geschlossene Kolonnen zu bilden, die, einzeln oder mehrere nebeneinander in einem gemeinsamen, nach außen abgedichteten Schacht angeordnet, Kolonnengruppen bilden, die einen gemeinsamen Gas- bzw. Dampfzu- u. abfluß besitzen, während jede Kolonne einen besonderen Flüssigkeitszufluß erhält. (D. R. P. 387582 Kl. 12e vom 6/10. 1921, ausg. 20/12. 1923. Poln. Prior. 28/12. 1920.) KAUSCH.

Siemens-Schuckertwerke G. m. b. H. (Erfinder: Carl Hahn), Siemensstadt-Berlin, *Einrichtung zur elektrischen Ausscheidung von Schwebekörpern aus Gasen oder Flüssigkeiten*, 1. dad. gek., daß die Abscheidekammer mit nach innen gerichteten Rippen versehen ist, u. in den von den Rippen gebildeten Zwischenräumen die stab- oder drahtförmigen Ausströmerelektroden so angebracht sind, daß sie von den Kammerwänden oder Rippen möglichst gleichen Abstand haben zwecks Ausbildung eines gleichmäßig verteilten Feldes. — 2. dad. gek., daß die nach innen gerichteten Kanten der Rippen wulstförmig ausgebildet sind. — 3. dad. gek., daß die mit Innenrippen versehene Kammer rechteckigen Querschnitt besitzt. — 4. dad. gek., daß die Rippen an zwei gegenüberliegenden Flächen gegenseitig versetzt angeordnet sind. (D. R. P. 387195 Kl. 12e vom 8/7. 1920, ausg. 4/1. 1924.) KA.

Siemens-Schuckertwerke G. m. b. H. (Erfinder: Carl Hahn), Siemensstadt-Berlin, *Vorrichtung zur Erleichterung der Reinigung der Isolatoren elektrischer Gasreiniger*, dad. gek., daß die Hochspannungselektroden mit den Isolatoren derart mit dem Deckel gekuppelt sind, daß sie sich beim Aufklappen des Deckels teilweise oder vollständig nach oben aus der Kammer herausheben. (D. R. P. 384222 Kl. 12e vom 16/9. 1922, ausg. 10/11. 1923.) KAUSCH.

„Vulkan“ Gesellschaft für Hütten- und Bergwerksbedarf m. b. H., Berlin, *Kontinuierliche Erzeugung hochgespannter Gase aus verflüssigten*, 1. dad. gek., daß dem in einem Hochdruckbehälter eingeschlossenen Vergaser das zu verdampfende fl. Gas von außen her siphonartig aus einer Aufbewahrungsflasche zugeführt wird. — 2. dad. gek., daß der zur Überleitung des verflüssigten Gases erforderliche Druck durch Zuführung von Wärme zu dem in der Aufbewahrungsflasche befindlichen verflüssigten Gas mittels Erwärmung des Überleitungsrohres erzeugt wird. — Vorr., dad. gek., daß der Druckbehälter u. der Gasraum der Aufbewahrungsflasche durch ein verschließbares Druckausgleichrohr miteinander in Verb. gebracht werden, so daß im Falle eines zu starken Überdruckes in der Aufbewahrungsflasche ein Druckausgleich zwischen beiden herbeigeführt werden kann. (D. R. P. 385238 Kl. 17 g vom 24/11. 1920, ausg. 20/11. 1923.) KAUSCH.

Sprengluft-Gesellschaft m. b. H., Berlin, *Vakuumgefäß und Verfahren zu seiner Herstellung*. (D. R. P. 385061 Kl. 17 g vom 18/7. 1918, ausg. 3/12. 1923. — C. 1922. II. 1158.) KAUSCH.

L'Air Liquide (Société Anonyme pour l'Étude et l'Exploitation des Procédés Georges Claude), Paris, *Gastrennung unter Verflüssigung und Rektifikation*. (F. P. 562911 vom 8/5. 1922, ausg. 22/11. 1923. — C. 1923. IV. 392.) KAUSCH.

Michel Zack, Zürich, *Trennung des Sauerstoffs und Stickstoffs in Gasgemischen, die hauptsächlich aus Sauerstoff und Stickstoff bestehen*. (D. R. P. 386694 Kl. 17 g vom 30/3. 1921, ausg. 14/12. 1923. Schwz. Prior. 15/10. 1919. — C. 1922. II. 984.) KAUSCH.

Jean Henry Brégeat, Paris, *Wiedergewinnung flüchtiger Lösungsmittel durch Absorbieren in Waschflüssigkeiten*. (D. R. P. 387583 Kl. 12e vom 30/7. 1922, ausg. 29/12. 1923. — C. 1923. IV. 900.) KAUSCH.

Sigurd Walfrid Albert Wikner und Newcastle-upon-Tyne & Gateshead Gas Company, Newcastle-upon-Tyne, Engl., *Vorrichtung zum Eindampfen von Flüssigkeiten* in einem geschlossenen Gefäß, dad. gek., daß der Stand der Fl. in dem Gefäß auf wesentlich gleicher Höhe erhalten, ein Heizrohr nahe unter ihrem Spiegel angeordnet wird u. die durch die Erhitzung entweichenden Dämpfe durch ein oder mehrere Robre, deren Eintrittsöffnung oberhalb des Flüssigkeitsspiegels liegt, durch die Fl. hindurch abgeleitet werden. (D. P. R. 387689 Kl. 12a vom 11/5. 1922, ausg. 8/1. 1924. E. Prior. 27/1. 1922.) KAUSCH.

Ferdinand Hein, Prag, *Verdampfapparat*, 1. dad. gek., daß die einzudickende Fl. nach erfolgter Bestreichung der Heizfläche verhindert wird, in den Einströmungsraum für den Dünnsaft zu gelangen, sondern durch das Rücklaufrohr einem Sammelorgan zugeführt wird, aus welchem die Dickfl. regelbar austritt. — 2. dad. gek., daß die im Verdampfapp. aufkochende Dünfl. in eine am Rücklaufrohr angeordnete Fangchale fällt, welche mit regelbaren Auslaßorganen ausgestattet ist. — 3. dad. gek., daß das Auslaßorgan mit einer durch die Dickfl. beeinflussen selbsttätigen Überströmvr. verbunden ist, durch welche bei gedrosseltem oder vollkommen abgesperrtem Austritt der Dickfl. diese zum Teil oder ganz in den Einströmungsraum für die Dünfl. zurückgeleitet wird. (D. R. P. 386612 Kl. 12a vom 6/9. 1921, ausg. 21/12. 1923.) KAUSCH.

August Bermutat, Charlottenburg, *Support für Konzentrationsapparate — Rekuperatoren* —, insbesondere solche für H_2SO_4 , bei welchem die zu konzentrierende Säure im Gegenstrom zu h. Gasen geführt wird, dad. gek., daß der Support an der Überlauffläche mit besonderen Kanälen für die Säure in der Weise versehen ist, daß die Säure turbinenstrahlenförmig über die Überlauffläche des Supports strömt u. strudelnd in die Support- bzw. Plateauöffnung eintritt. (D. R. P. 386518 Kl. 12i vom 27/3. 1923, ausg. 20/12. 1923.) KAUSCH.

Wilhelm Oskar Henblein, Frankfurt a. M., *Vorrichtung an Kochbehältern* zur Verhinderung des Siedeverzuges u. des damit verbundenen Stoßens von sd. Fl. durch stellenweise Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit der Heizfläche, 1. dad. gek., daß die aus verhältnismäßig schlecht wärmeleitender M. bestehende Heizfläche stellenweise durch Ausbühlungen derart verschwächt ist, daß in der Heizfläche Flächenstücke von hoher Wärmeleitfähigkeit entstehen. — 2. dad. gek., daß die mit schwächerer Wandstärke versehenen Stellen der Heizfläche auf der der Fl. zugewendeten Seite aufgeraut sind. (D. R. P. 387849 Kl. 12a vom 7/9. 1921, usg. 9/1. 1924.) KAUSCH.

Chemische Fabriken vorm. Weiler-ter Meer, Uerdingen (Niederrhein), *Trennen flüssiger Gemische durch Destillation*, bestehend in einer an sich bekannten Anordnung konzentr. Kammern, zwischen deren Wänden die Dämpfe zu abwechselnd auf- u. absteigender Bewegung gezwungen sind, 1. dad. gek., daß das sich am Boden einer jeden Kammer ansammelnde Kondensat in die nächst vorhergehende Kammer u. schließlich aus der ersten Kammer in die Destillierblase zurückfließt. — 2. dad. gek., daß der Überlauf einer jeden Kammer entsprechend dem Druckgefälle höher angeordnet ist als der Überlauf der vorhergehenden Kammer. (D. R. P. 387524 Kl. 12a vom 18/5. 1922, ausg. 29/12. 1923.) KAUSCH.

Thyssen & Co. Akt.-Ges., Mülheim, Ruhr, *Salzlaugenkühler* mit Rieseleinbau nach D. R. P. 367609, 1. dad. gek., daß an sich bekannte, über den Rieselstäben befindliche Klopfhämmer derart angeordnet sind, daß sie durch das Anheben u. Zurückschnellen der Rieselstabenden zum Aufschlagen auf die Rieselstäbe gebracht werden können. — 2. dad. gek., daß die Stiele der Klopfhämmer an den Rieselstäben befestigt sind. (D. R. P. 385370 Kl. 12c vom 23/3. 1922, ausg. 23/11. 1923. Zus. zu D. R. P. 367609; C. 1923. II. 720.) KAUSCH.

IV. Wasser; Abwasser.

Fr. Bamberg, *Praktische Erfahrungen über das Verhalten der in Wässern gelösten Gase und Salze und ihr gegenseitiges Abhängigkeitsverhältnis bei der Wasseraufbereitung*. Mitteilung prakt. Erfahrungen bei der Entfernung von Fe, Mn, CO₂, Organ. Substanz, O₂ sowie der Härtebildner aus den für städt. u. industrielle Betriebszwecke bestimmten WW. (Gas- u. Wasserfach 66. 720—22. 733—35. 743—45. 1923. Berlin-Charlottenburg, Halvor-Breda A. G.) SPLITTGERBER.

M. Grollert, *Kesselsteinbildung und Schnellumlauf des Wassers*. Auf Grund von Verss. an 3 Kesselanlagen kommt Vf. zu dem Schlusse: Eine erhöhte Umlaufgeschwindigkeit des W. in Dampf- oder Warmwassererzeugern, Heizschlangen u. Heizspiralen — Schnellzirkulation — verhindert niemals das Ansetzen von Kesselstein aus kalk- oder magnesiabaltigen Wass. Schnellzirkulation kann nur in röhrenartigen Gebilden, aber niemals in Dampf- oder Wasserkesseln eintreten, deren wagerechter Wasserquerschnitt ein Vielfaches der Querschnitte der Speise- oder Kondensleitungen bei Dampfesseln oder der Rücklaufleitungen bzw. Speiseleitungen bei Warmwasserkesseln ist. (Gesundheitsingenieur 46. 416—17. 1923. Zündorf a. Rh.) SPLITTGERBER.

Hndelbrink, *Beitrag zur Chemie des Oberflächenwassers und des Filtrationsprozesses*. Das im Königsberger Leitungsw. zu beobachtende period. Auftreten von Eisenoxydflocken ist in der Hauptsache auf biolog., unter dem Einfluß der Temp. wechselnde Vorgänge zurückzuführen u. zeigt, daß der Filtrationsprozeß in die Chemie des Leitungsw. erheblich tiefer eingreift, als man bisher angenommen hat. (Gas- u. Wasserfach. 66. 570—72. 1923. Königsberg., Wasserwerkslab.) SPL.

E. Link, *Die Schnellfilteranlage des Wasserwerks Stuttgart*. Zur Beseitigung der Unannehmlichkeiten, die das häufige Versagen der Wasserlieferung aus der staatlichen Landeswasserversorgung für die Stadt Stuttgart mit sich brachte, wurde

das ältere Neckarwasserwerk durch Einbau einer Fällungs-[Ferrosulfat + Kalk], einer Schnellfilter- und einer Bamag-Chlorierungsanlage den neuzeitlichen Anforderungen angepaßt. Die Einrichtungen werden unter Beifügung von Abbildungen ausführlich beschrieben. (Gesundheitsingenieur 46. 429—30. 1923. Stuttgart. Wasserwerk.)

SPITTEGERBER.

Bruno Müller, *Maßregeln gegen die Ölbesudelung der Hafen- und Kanalgewässer*. Durch Einführung der Bauweise der Firma MARTINI & HÜNEKE bei Bunkerstationen für Gasöle u. Läger für fl. Brennstoffe u. bei Tankschiffen kann eine Ölverschmutzung von Gewässern sicher verhütet werden. (Gesundheitsingenieur 46. 453. 1923. Kiel-Friedrichsort.)

SPITTEGERBER.

Arthur John Martin, *Die auf Lüftung beruhende Abwasserklärung*. Zusammenfassung über die Entw. der Abwasserklärung mittels aktivierten Schlammes im Laufe des letzten Jahrzehnts. (Engineering 106. 681—82. 1923.)

SPITTEGERBER.

K. Imhoff, *Die Verwertung des Methans aus Faulräumen*. Eine frühere Veröffentlichung von BLUNK u. SIERP (Gesundheitsingenieur 46. 393; C. 1923. IV. 1022) wird durch bauliche u. techn. Einzelheiten ergänzt. (Gas- u. Wasserfach 66. 705—7. 1923. Essen. Emschergenossenschaft.)

SPLITTEGERBER.

H. Heller, *Beitrag zur Zerstörung ölhaltiger Abwässer*. Aus dem Abw. der Leinölraffination läßt sich das mitgerissene Öl wiedergewinnen, indem man die Emulsion mit NH_3 verseift und die Seife durch H_2SO_4 wieder zersetzt. (Metallbörse 13. 1930—31. 1923.)

SPITTEGERBER.

G. Meillère, *Anwendung der Magnesiareaktion von Schlagdenhaufen zur Wasseranalyse*. (Ann. des Falsifications 16. 410—11. 1923. — C. 1923. IV. 710.)

RÜHLE.

José Giral, *Volumetrische Bestimmung der Sulfate im Meerwasser*. Die bisher angegebenen volumetr. Methoden zur Best. des $\text{SO}_4^{''}$ werden krit. durchgegangen u. modifiziert: eine salzsaure Lsg. von BaCrO_4 setzt sich quantitativ mit Na_2SO_4 um: das entstehende Na_2CrO_4 macht aus salzsaurer KJ-Lsg. Jod frei, das mit 0,1-n. Thiosulfat titriert wird. 25 oder 30 ccm des neutralen, ca. 2,5% SO_4 enthaltenden Meerwassers werden heiß mit 100 ccm einer Lsg. von 4 g BaCrO_4 in 0,1-n. HCl gefällt u. in der Hitze mit CaCO_3 neutralisiert, die Lsg. wird s. filtriert u. gewaschen. Nach Zusatz von 5 ccm rauchender HCl pro 100 ccm Lsg. gibt man festes KJ zu u. läßt unter Luftabschluß stehen, verd. auf 1 Liter u. titriert einen aliquoten Teil mit 0,1-n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Das BaCrO_4 u. CaCO_3 muß rein sein. Man stellt das Thiosulfat mit 0,1-n. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ein. — Beleganalysen werden gegeben, desgl. eine lange Liste von Analysendaten (Mitteländisches Meer, Bucht von Algeiras); die Daten sind ziemlich konstant: 2,51 bis 3,04 g $\text{SO}_4^{''}$ pro Liter. Mittel 2,77 g. Der Gehalt nimmt mit der Tiefe etwas ab. Der aus dem Cl'-Gehalt abgeleitete Gesamtsalzgehalt steht in keinem Verhältnis zum $\text{SO}_4^{''}$ -Gehalt; d. h. zwischen Cl' u. $\text{SO}_4^{''}$ besteht kein konstantes Verhältnis. Die analyt. Daten (Cl', $\text{SO}_4^{''}$, O_2) für das Wasser aus der Bucht von Algeiras kommen denen für den Atlant. Ozean nahe u. weichen von denen für andere Teile des Mitteländ. Meeres stark ab, was bei dem starken Zustrom von Atlanticwasser verständlich ist. (Anales soc. espanola Fis. Quim. 20. 577—585. 1922. Algeiras.)

W. A. ROTH.

Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin (Erfinder: August Siegel, Charlottenburg), *Aufrechterhaltung einer möglichst gleichbleibenden Ablaufstemperatur dampfbeheizter Wasservorwärmer*, dad. gek., daß die Größe der Heizflächen u. der vom W. bespülten Flächen entsprechend der jeweiligen Wasserzufußmenge geändert wird. — Zur Erreichung dieses Zweckes ist der Vorwärmer in mehrere abschaltbare Kammern unterteilt, welche in bezug auf ihren Dampf- oder Wasser-

zufuß parallel oder hintereinander geschaltet werden können. (D. R. P. 386 042 Kl. 13b vom 20/1. 1921, ausg. 17/12. 1923.) OELKER.

Rudolf Gallwas, Beuthen, O.-S., *Herstellung eines fein verteilten Ton enthaltenden Kesselspeisewassers*. Das Speisewasser oder ein Teil desselben wird durch eine in einem Bottich auf einem Siebboden ruhende Tonschicht von unten nach oben hindurchgeleitet. — Die fein aufgeschlämmten Tonpartikelchen sollen die beim Sieden u. Verdampfen des W. sich ausscheidenden mineral. Bestandteile an der dichten Aneinanderlagerung hindern u. hierdurch die B. von Kesselstein verhüten. (D. R. P. 386 675 Kl. 85b vom 22/3. 1921, ausg. 14/12. 1923.) OELKER.

Activated Sludge, Ltd., England, *Behandlung von Abwässern*. (F. P. 558 870 vom 20/11. 1922, ausg. 4/9. 1923. — C. 1922. II. 246.) OELKER.

Hilder Daw, London, *Reinigen von Abwässern unter Belüftung derselben in einem Absitzeraum*. (D. R. P. 386 289 Kl. 85c vom 10/1. 1922, ausg. 18/12. 1923. E. Prior. 17/1. 1921. — C. 1923. II. 86.) OELKER.

Fr. Küttner, Kunstseidespinnerei, Emil Sidler und Max Steude, Pirna *Abwasserreinigungsanlage, bei welcher das Wasser eine von ihm durch eine Wasserkraftmaschine angetriebene Siebtrommel passiert*, dad. gek., daß in dem Zufußkanal der Wasserkraftmaschine eine Belüftung u. Entgasung durch mittels der Wasserkraftmaschine erzeugte Preßluft erfolgt. — Die Fl. wird zu feinsten Tröpfchen zerteilt u. zerstäubt u. damit der Luft eine bedeutend größere Angriffsfläche geboten. (D. R. P. 386 291 Kl. 85c vom 8/10. 1921, ausg. 18/12. 1923.) OELKER.

V. Anorganische Industrie.

Victor Zieren, Berlin-Friedenau, *Kontaktapparat für katalytische Verfahren*, z. B. zur Herst. von SO_2 , bei welchem Gruppen aus siebartigen Kontaktmassträgern mit dazwischen angeordneten, geschlossenen, mit größeren Durchbrechungen versehenen Platten verwendet werden, gek. durch ein zentrales, stehendes Gaseinführungsrohr zur Verteilung der Gase unter dem untersten Kontaktmassträger u. eine das Einführungsrohr umgebende ringförmige Austrittsöffnung für die Gase. (D. R. P. 388 021 Kl. 12g vom 30/6. 1920, ausg. 9/1. 1924.) KAUSCH.

Henry Howard, Cleveland, V. St. A., *Herstellung von Schwefelwasserstoff* durch Behandeln von ZnS enthaltendem Material mit H_2SO_4 , 1. gek. durch die Anwendung von nur so viel H_2SO_4 , daß sie nicht hinreicht, sämtliches gebildetes $ZnSO_4$ aufzulösen. — 2. dad. gek., daß das Reaktionsgemisch erhitzt u. umgerührt wird, bis die Rk. vollendet ist. — 3. gek. durch die Verwendung des ZnS -haltigen Materials in Form von pulverisiertem Zn -Erz. — 4. dad. gek., daß man H_2SO_4 erhitzt, in diese pulverisiertes sulfidisches Zn -Erz [einführt u. das Gemisch andauerndem Erhitzen u. Umrühren unterwirft, bis die Entw. von H_2S im wesentlichen aufhört. (D. R. P. 386 516 Kl. 12i vom 27/9. 1922, ausg. 10/12. 1923. A. Prior. 20/10. 1921.) KAUSCH.

Plauson's Forschungsinstitut G. m. b. H., Hamburg, *Herstellung von kolloidalem Schwefel*. (D. R. P. 388 022 Kl. 12i vom 2/8. 1921, ausg. 7/1. 1924. — C. 1923. II. 670.) KAUSCH.

Maroh F. Chase, Washington, Frederic C. Pierce und John Skogmark, New York, übert. an: The Cos Process Company, Inc., New York, *Schwefelsäureanhydrid*. Man läßt ein Gemisch von SO_2 , O_2 u. verdünnendem Gas durch einen Kontaktapp. im Kreislauf strömen u. nimmt das gebildete SO_3 aus dem Gasgemisch heraus. (A. P. 1472 790 vom 24/9. 1918, ausg. 6/11. 1923.) KAUSCH.

Conlter W. Jones, Midland, Mich., übert. an: The Dow Chemical Company, Midland, *Bromgewinnung*. Bromid enthaltende Lauge wird mit Cl_2 im Überschuß behandelt u. das letztere dann beseitigt. (A. P. 1473 295 vom 7/5. 1920, ausg. 6/11. 1923.) KAUSCH.

Société l'Air Liquide, Société Anonyme pour l'Étude et l'Exploitation des Procédés Georges Claude, Paris, *Verfahren und Vorrichtung zur synthetischen Herstellung von Ammoniak*. (D. R. P. 362253 Kl. 12k vom 23/2. 1921, ausg. 26/10. 1922. F. Prior. 30/3. 1920. — C. 1923. IV. 712 [Schwed. P. 53219.] KAUSCH.

Ivar Walfred Cederberg, Lidings-Brevik b. Stockholm, übert. an: **Norsk Hydro-Elektrisk Kvaestofaktieselskab**, Christiania, *Ammoniaksynthese*. (A. P. 1476283 vom 3/3. 1921, ausg. 4/12. 1923. — C. 1921. IV. 1206 [Norsk Hydro-Elektrisk Kvaestofaktieselskab].) KAUSCH.

Hans Harter, Berlin-Schöneberg und **Friedrich Julius Georg Oehrich**, Berlin-Wilmersdorf, *Herstellung von Ammoniak aus seinen Elementen in Kontaktkammern*. (D. R. P. 387883 Kl. 12k vom 25/5. 1919, ausg. 4/1. 1924. — C. 1923. IV. 578.) KAUSCH.

John Collins Clancy, Providence, R. J., übert. an: **The Nitrogen Corporation**, Providence, *Katalysator*. (A. P. 1473543 vom 30/4. 1921, ausg. 6/11. 1923. — C. 1922. IV. 488.) KAUSCH.

John C. Clancy, Providence, N. Y., übert. an: **The Nitrogen Corporation**, Providence, *Katalysator für die Ammoniaksynthese*. Man erhitzt ein O₂ enthaltendes Salz der Mg-Untergruppe der Erdalkaligruppe in Ggw. von NH₃. (A. P. 1473544 vom 17/5. 1921, ausg. 6/11. 1923.) KAUSCH.

Leonhard Heis und **Hubert Jezler**, Zürich, *Chemische Umsetzung von Stoffen*. (A. P. 1475995 vom 21/3. 1923, ausg. 4/12. 1923. — C. 1923. IV. 93.) KAUSCH.

Rhenania Verein Chemischer Fabriken A.-G., Zweigniederlassung **Mannheim**, Mannheim (Erfinder: **Friedrich Rüsberg**, Mannheim, und **Heinrich Maas**, Neuschloß b. Lampertheim, Hessen), *Verfahren zur Gewinnung von Chlorammonium aus den Mutterlaugen der Ammoniaksodafabrikation*, dad. gek., daß man die Auflösung des NaCl in den NH₄Cl-haltigen Mutterlaugen während des Abkühlens unter intensiver Rührung mit Hilfe besonderer Vorr., die eine Homogenisierung der Fl. u. des Bodenkörpers ermöglichen, z. B. der sogenannten Taifunrührwerke, vor sich gehen läßt. (D. R. P. 387942 Kl. 12k vom 30/4. 1922, ausg. 5/1. 1924.) KAUSCH.

Frankfurter Gasgesellschaft A.-G., und **Arthur Bürger**, Frankfurt a. M., *Gewinnung von Chlorammonium u. Alkalisalzen aus Lsgg. von Alkalichloriden*, durch Einleitung von NH₃, insbesondere wie es sich in Gasanstalten u. Kokereien ergibt, u. Ausfällung mittels Säuren, dad. gek., daß man in solche konz. Lsgg. oder solche von MgCl₂, zunächst NH₃ allein einleitet u. dann eine dem gebildeten Hydroxyd entsprechende Menge einer zur B. eines abscheidungsfähigen Salzes geeigneten Säure, wie H₂SO₄, zufügt. (D. R. P. 387284 Kl. 12k vom 21/2. 1922, ausg. 27/12. 1923.) KAUSCH.

Henkel & Cie. und **Walter Weber**, Deutschland, *Behandlung von Chlorammoniumlaugen in Eisenapparaten*. (F. P. 562701 vom 26/2. 1923, ausg. 17/11. 1923. D. Prior. 4/4. 1922. — C. 1923. IV. 238.) KAUSCH.

Stickstoffwerke G. m. b. H., Spandau, *Herstellung von Nitraten, insbesondere der Alkali- und Erdalkalimetalle aus den Chloriden u. HNO₃ bzw. Stickoxyden bei einer 80° nicht erheblich übersteigenden Temp., gek. durch die Verwendung konz. HNO₃ oder Stickoxyde*. (D. R. P. 385558 Kl. 121 vom 6/9. 1919, ausg. 26/11. 1923.) KAUSCH.

J. N. A. Sauer, Amsterdam, übert. an: **Naamlooze Vennootschap Algemeene Norit Maatschappij** (General North Co., Ltd.), Amsterdam, *Aktive Kohle*. Braunkohle, Anthracit, Koks usw. werden pulverisiert u. gekörnt u. sodann der Einwirkg. von Hitze u. aktivierender Gase ausgesetzt, wobei sie sich in einem Gasstrom in Suspension befinden oder umgerührt werden. (E. P. 206862 vom 13/1. 1923, Auszug veröff. 9/1. 1924. Prior. 26/5. 1922.) KAUSCH.

Léonard Wladislas Rohn und Jean Dutey, Frankreich, *Zersetzen von Stoffen*. Man setzt die Stoffe im Dampfzustande (z. B. W.) der Einwirkg. ultravioletter Strahlen aus. (F. P. 562867 vom 25/4. 1922, ausg. 21/11. 1923.) KAUSCH.

L'Oxyhydrique Française, Malakoff, Seine, *Wasserstoff*. Bei der Herst. von H₂ mittels Dampf u. Fe dienen zur Red. des gebildeten Fe₃O₄ Hochofen-, Leucht-Koksofen- oder metallurg. Gase. (E. P. 206822 vom 17/10. 1923, Auszug veröff. 9/1. 1924. Prior. 7/11. 1922.) KAUSCH.

Léonce Blanchet, Frankreich, *Wasserstoff und Sauerstoff*. Man bringt W. oder überhitzten Wasserdampf zur Dissoziation, indem man es über eine auf elektr. Wege auf Rotglut erhitze Platinfläche leitet. (F. P. 562880 vom 28/4. 1922, ausg. 21/11. 1923.) KAUSCH.

Plauson's Forschungsinstitut G. m. b. H., Hamburg, *Gewinnung von Alkali aus Feldspat und anderen alkalihaltigen Mineralien*. (D. R. P. 385559 Kl. 121 vom 30/6. 1921, ausg. 26/11. 1923. — C. 1923. IV. 872.) KAUSCH.

Antoine Regnouf de Vains, Frankreich. *Chlor und Ätznatron auf elektrolytischem Wege*. Der hierbei verwendete App. weist Rahmen aus gegen Cl₂ widerstandsfähigem Material (Bakelit oder keram. Prodd.) auf, u. die Zuleitung des elektr. Stromes zur Kathode erfolgt durch Rippen. (F. P. 562865 vom 24/4. 1922, ausg. 21/11. 1923.) KAUSCH.

Carl Sundstrom und George N. Terzlev, Syracuse, N. Y., übert. an: *The Solvay Process Company*, Solvay, N. Y., *Natriumverbindungen*. Man erhält eine Verb. der Zus. Na₂CO₃·3NaHCO₃, indem man ein Gemisch von NaHCO₃ u. Na₂CO₃ (wobei das Verhältnis der Mengen von CO₂:Na₂O wenigstens gleich dem in genannter Doppelverb. ist) auf eine solche Temp. erhitzt, daß NaHCO₃ in Na₂CO₃ übergeht. (A. P. 1473259 vom 15/11. 1922, ausg. 6/11. 1923.) KAUSCH.

Charles E. Parsons, Englewood, N. J., *Natrium- und Borcarbide*. Natrium-tetrahydrat er unter Luftabschluß geschmolzen, alsdann die Temp. zwischen 1000° u. der Dissoziationstemp. gesteigert. (A. P. 1473510 vom 10/4. 1923, ausg. 6/11. 1923.) KAUSCH.

André Édouard Paul Bourdet, Frankreich, *Reduktion chemischer Körper wie Erdalkalisulfate*. (F. P. 562708 vom 26/2. 1923, ausg. 17/11. 1923. Belg. Prior. 27/2. 1922. — C. 1923. IV. 94.) KAUSCH.

Walter Boehm, Deutschland, *Tonerde*. Ton wird mit Alkali oder solches enthaltenden oder alkal. reagierenden Verb. gemischt u. ein elektr. Strom durch die M. geschickt. (F. P. 562946 vom 21/2. 1923, ausg. 22/11. 1923.) KAUSCH.

Georg Rupprecht, Hamburg, *Erzeugung von Zinksilicatschmelzen*, dad. gek., daß das z. B. aus ZnO u. SiO₂ bestehende Substanzgemisch zu Körpern oder Staugen geformt u., ohne mit Fremdstoffen in Berührung zu kommen, in der Knallgasflamme niedergeschmolzen wird. (D. R. P. 303051 Kl. 12n vom 4/4. 1914, ausg. 29/1. 1923.) KAUSCH.

Mathias Ovrom Sem, Christiania: übert. an: *Det Norske Aktieselskab for Elektrokemisk Industri*, Christiania, Norwegen, *Zersetzen von Sulfiden*. Die Sulfide werden in Ggw. eines Stoffes, der sich mit einem der vorhandenen Metalle verbindet, auf solche Temp. erhitzt, daß eine Zers. der Sulfide stattfindet u. sich eine Legierung bildet. (A. P. 1473447 vom 9/12. 1919, ausg. 6/11. 1923.) KAUSCH.

Parke Davis & Co., Detroit, Michigan, *Kolloidales Silberjodid*. (E. P. 206954 vom 29/8. 1922, ausg. 13/12. 1923. — C. 1923. IV. 644 [THORN SMITH].) KA.

Waldemar Schornstein, Raibl b. Tarvis, D.Ö., *Verfahren und Einrichtung zur Herstellung von Metallsolen* durch therm. Zerstäubung, 1. gek. durch die Verwendung eines elektr. geheizten Drahtes, ganz oder teilweise bestehend aus derjenigen Substanz, welche dispergiert werden soll. — 2. dad. gek., daß der Glühdraht mittels einer in die Fl. eintauchenden Anode u. einer Anodenbatterie kathod.

aufgeladen wird. — Einrichtung bestehend aus Glühdraht mit Heizbatterie, Unterbrecher u. Regelwiderstand, wobei Glühdraht u. Anode dauernd in das Dispersionsmittel eintauchen, jedoch voneinander durch ein für Krystalloide durchlässiges, für Kolloide undurchlässiges Filter getrennt sind. (D. R. P. 387207 Kl. 12n vom 10/3. 1921, ausg. 20/12. 1923.) KAUSCH.

Adolf Mieths, Charlottenburg, *Herstellung von künstlichem Schmuckmaterial* mit Seidenglanz, 1. dad. gek., daß farbloses oder gefärbtes Quarzgut in plast. Zustand derartig nach einer Richtung gestreckt wird, daß die Blasenräume capillare parallele Hohlräume bilden, worauf der so gewonnene Rohstoff nach den Gepflogenheiten der Schmucksteinschleiferei zu Schmucksteinen verarbeitet werden kann. — 2. Verarbeitung des unter Anspruch 1 gekennzeichneten Quarzgutes auf dem Wege der Schmucksteinschleiferei, dad. gek., daß während des Schleif- u. Polierprozesses die Capillaren mit einem Stoff zeitweise gefüllt werden, der später entfernt u. durch Farbstoffe, gefärbte Salze oder reduzierbare Metallsalzlsgg. ersetzt wird. — Die Erzeugnisse sollen die natürlichen Schmucksteine an Schönheit weit übertreffen, an Härte ihnen vielfach mindestens gleichkommen. (D. R. P. 386381 Kl. 80b vom 21/12. 1921, ausg. 8/12. 1923.) KÜHLING.

VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

George Capsa, *Über Ausdehnungsversuche an keramischen Massen*. Verf. entwirft einen detaillierten Plan, nach dem der Einfluß von $MgCO_3$ auf den Ausdehnungskoeffizienten von Tonen untersucht werden soll, u. hofft, daß LE CHATELIER die notwendigen Verss. ausführen wird. (Bulet. Soc. de Chimie din România 55. 5—11. 1923.) REIHLEN.

Wa. Ostwald, *Mittel für und gegen Beschlagen von Glas*. Die Mittel beruhen auf Behebung der Oberflächenspannung zwischen Glas u. W. Entweder muß das Glas ganz schwach eingefettet oder durch Entfetten mittels Chromsäure, Soda, Seife, Ochsen-galle, Amylacetat, Bzl. u. dgl. sauber gemacht werden. Auch das Einreiben der Scheibe mit der schweißigen Hand, mit der frischen Schnittfläche einer Kartoffel oder eines Apfels genügt für einige Zeit. (Auto-Technik. 12. Nr. 9/10. 20. 1923.) FRANCKENSTEIN.

J. Spotts Mc Dowell, *Feuerfeste Stoffe aus Magnesit*. Als Rohmaterial dienen auf dem Steinbruch ausgesuchte Stücke bei etwa 50% Abfall. Zum „Totbrennen“ ist bei stark eisenhaltigen Stücken, wie dem österreich. Prod. 1450° erforderlich, während weniger eisenhaltige Prodd. 1600—1700° erfordern. Die Wrkg. des Eisens liegt offenbar in einer katalyt. Wrkg. beim Übergang von schwächer gebrannter Magnesia in Periklas, mit dem das Eisenoxydul feste Lsg., zum Teil auch Magnesiaferrit bildet. (Journ. Amer. Ceram. Soc. 6. 280—85. 1923. Pittsburg [Pa.], HARBESON-WAKER Refractories Company.) MARCKWALD.

M. F. Beecher, *Entwicklung in der Fabrikation von geschmolzener Tonerde*. Geschichtlicher Rückblick unter besonderer Berücksichtigung der Verss. der NORTON Co. Übersicht der einschlägigen Patentliteratur wird gegeben. (Journ. Amer. Ceram. Soc. 6. 292—94. 1923. Worcester [Mass.], Research Laboratories NORTS Co.) MARCKWALD.

Mark Sheppard, *Feuerfeste Waren aus Zirkon*. Der F. von reinem Zirkonoxyd ist 2360, der des natürlichen Prod. etwa 2000°. Die spezif. Geww. sind resp. 580 u. 455, was natürlich eine entsprechende Schwindung annehmen läßt. Tiegel aus Zirkon für Laboratoriumsbedarf werden aus gemahlenem Zirkon gemischt mit einem organ. Bindemittel, z. B. Stärke u. Brennen im elektr. Ofen hergestellt. Laboratoriumstiegel für niedere Temp. werden auch mit Ton als Bindemittel hergestellt. Zur Herst. von Zirkonsteinen werden 75% gemahlene calc. Zirkon, mit 25% gemahlenem Rohzirkon gemischt. Der Stein wird nach Art der Magnesia-

ziegel gepreßt, getrocknet u. gebrannt. Die chem. Analyse zeigt: ZrO_2 75,02%, Fe_2O_3 3,84%, TiO_2 0,85%, Al_2O_3 3,58%, SiO_2 16,62%, F. 2000°; hält Standarddruckprüfung bis 1520° aus, Porosität 19,41%, spezif. Gew. 4,75%, die Bruchfestigkeit in der Kälte ist größer als von Magnesiasteinen, zeigt ausgezeichneten Widerstand gegen Schlacken, wird aber von Alkalien u. Fluoriden stark angegriffen. Beim Abschrecken zeigte der Stein 3% Verlust bis zur 9. Abschreckung, bei der 10. brach er. Zirkonsteine werden in der Aschezone von Kesseln mit forciertem Zug u. der Feuerzone von Ölfestierten Öfen gebraucht. Zirkonmörtel mit 10% Ton hat bei unverminderter Feuerfestigkeit gute Arbeitseigenschaften. Ein Pfeiler von Siliasteinen mit $\frac{3}{4}$ " Verbindungen des Zementes hielt bei 25 Pfd. Druck pro Quadrat gut $1\frac{1}{2}$ Stde. bei 1500°. (Journ. Amer. Ceram. Soc. 6. 294—96. 1923. Philadelphia [Pa.], E. G. LAVINO and Co.) MARCKWALD.

R. M. Howe, Prüfung feuerfester Stoffe. Übersicht der Methoden zur Prüfung feuerfester Stoffe in ihrer Entw. in den letzten 25 Jahren: Feststellung des Erweichungspunktes, chem. Analyse, Prüfung unter Druck bei hoher Temp., Prüfung von Volumänderungen bei andauerndem Erhitzen auf hohe Temp., besonders von Quarz enthaltenden Werkstoffen, Prüfung auf die Widerstandsfähigkeit gegen Schlackenangriff nebst krit. Auswertung, Prüfung auf Widerstandsfähigkeit gegen Temperaturdifferenzen, Porosität, Bruch- u. Stoßfestigkeit, Widerstand gegen Abschleifen, Wärme- u. Elektrizitätsleitung nebst ausführlichen Literaturangaben. (Journ. Amer. Ceram. Soc. 6. 296—98. 1923. MELLON-Inst. of Industrial Research, Pittsburg [Pa.]) MARCKWALD.

Do-Kl-Na Akt.-Ges. für Aus- und Einfuhr, Köln a. Rh., Herstellung von bemusterten Kaltglasurplatten, bei der zuerst die entsprechend gefärbte Glasurm. auf eine glatte Unterlage, wie Glas o. dgl., aufgetragen wird u. auf diese unter Verwendung eines Formrahmens eine Hintergießung erfolgt, 1. dad. gek., daß das Auftragen der fl. Kaltglasuren unter Verwendung von Schablonen mittels bekannter Spritzapparate erfolgt. — 2. Verf. nach Anspruch 1, wobei eine Magnesit- $MgCl_2$ -Mischung mit mineral. Füllmitteln u. Farben verwendet wird, dad. gek., daß der feinkörnigen Glasur eine Lsg. von Chromalaun, der größeren Hintergießm. eine Chromalaun- oder Alkalialaunlg. zugesetzt wird, jeweils bis die M. spritzbar bezw. gießf. ist. — Das Verf. ist in weit kürzerer Zeit durchführbar, als das bekannte Auftragen der Farb. von Hand. (D. R. P. 385550 Kl. 80b vom 11/11. 1921, ausg. 27/11. 1923.) KÜHLING.

Carl Krug, Frankfurt a. M., Brauchbarmachen dünnschichtiger Schleifscheiben für den Naßschliff, 1. dad. gek., daß das Schleifgut mit dem gleichen Bindemittel aus einem Kunstharz mit einer unter 100° liegenden Erhärtungtemp. verformt u. auf der Gewebeunterlage festgehalten wird. — 2. dad. gek., daß die Gewebeunterlage vor dem Aufbringen des Schleifgutes auf ihrer Innenseite gründlich aufgeraut wird. — Die Erzeugnisse sind völlig wasserfest, weil die Gewebeunterlage durch den Bindemittel-(Bakelit-)überzug gegen den Wasserzutritt geschützt ist. (D. R. P. 386377 Kl. 80b vom 10/12. 1922, ausg. 8/12. 1923.) KÜHLING.

Libbey-Owens Shert Glass Company, Toledo, V. St. A., Verfahren zum Ausheben einer endlosen Glastafel aus der geschmolzenen Glasmasse durch Ziehen der Tafel über eine Biegewalze, 1. dad. gek., daß gleichzeitig 2 Tafeln ausgehoben u. an der Oberfläche soweit abgekühlt werden, daß sie bei dem folgenden Ziehen über dieselbe Biegewalze nicht zusammenbacken. — 2. Vorr. zur Ausführung des Verf. nach Anspruch 1, gek. durch eine Führung zum Auseinanderhalten der gleichzeitig ausgehobenen Glastafeln unterhalb der Biegewalze. — Von den beiden Tafeln ist die obere, welche nicht in unmittelbare Berührung mit der Biegewalze, den Führungswalzen u. dem Ziehtisch kommt, frei von Runzeln oder Vertiefungen

u. von hoher Güte, die zweite immer noch für Zwecke brauchbar, welche nur geringerwertiges Gut erfordern. (D. R. P. 384139 Kl. 32a vom 10/8. 1921, ausg. 8/11. 1923.) KÜHLING.

Wilhelm Vershofen, Bamberg, *Herstellung keramischer Erzeugnisse* nach Patent 371593, dad. gek., daß denjenigen Tonen, bei welchen Rkk. nach Maßgabe des Hauptpatentes nur schwach oder gar nicht eintreten, vor Einleitung der Rk. SiO₂ zugesetzt wird, um den Eintritt der im Hauptpatent beschriebenen Rk. zu sichern. — Die Rkk. gemäß dem Hauptpatent treten um so schwerer ein, je reiner die Tone ausgeschlämmt sind. (D. R. P. 380623 Kl. 80b vom 28/9. 1922, ausg. 11/12. 1923. Zus. zu D. R. P. 371593; C. 1923. II. 1109.) KÜHLING.

Planson's Forschungsinstitut G. m. b. H., Hamburg, *Herstellung von Zement aus Ölschiefer* unter gleichzeitiger Gewinnung von Schieferöl durch Erhitzen des mit CaO oder Kalkstein fein zermahlenden u. beliebig zu Briketten geformten Ölschiefers in Zementöfen mit Gegenstrom der Heizgase, 1. dad. gek., daß Frischdampf oder fein zerteiltes W. als Schutzdestillations- u. Entschwefelungsmittel an der Stelle in den Ofen eingeführt wird, wo die Temp. der Brikette 500–600° beträgt. — 2. Vorr. zur Ausführung des Verf. nach Anspruch 1, dad. gek., daß der Ofen mit einem Zuleitungsrohr für Frischdampf oder fein verteiltes W. versehen ist u. im Innern des Ofens ein Rohr — gegebenenfalls seitlich durchlocht — vorgesehen ist, durch welches die Öldämpfe u. Gase den Kondensationsanlagen zugeführt werden. (D. R. P. 385624 Kl. 80b vom 24/8. 1922, ausg. 26/11. 1923.) KÜ.

Karl Allmendinger, Karlsruhe i. B., *Erzielung glatter und glänzender Flächen auf Zement u. dgl.* unter Aufbringen einer feinen Schicht aus gleicher M., dad. gek., daß der feine Überzug unter Aufstäuben von Talkum oder sonstigen Stoffen trockener oder fl. Beschaffenheit glatt u. glänzend geglättet wird. — Die gemäß der Erfindung behandelten Flächen sind einheitlich dicht u. porenfrei. (D. R. P. 386213 Kl. 80b vom 1/10. 1920, ausg. 6/12. 1923.) KÜHLING.

Richard Grün, Düsseldorf, *Herstellung von Zement aus Hochofenschlacke* nach Patent 368268, dad. gek., daß die dem Mahlgut zuzusetzenden Trägerstoffe mit Lsgg. von die Abbindung verzögernden Salzen oder von den Zement sonstwie verbessernden Salzen, wie (NH₄)₂CO₃, getränkt werden. — Das Verf. kann sowohl die Verkürzung wie Verlängerung der Abbindezeit des Zements, die Erhöhung der Salzwasserbeständigkeit u. Festigkeit der Erzeugnisse u. dgl. bewirken. (D. R. P. 386374 Kl. 80b vom 12/5. 1922, ausg. 8/12. 1923. Zus. zu D. R. P. 368268; C. 1923. II. 733.) KÜHLING.

Jura-Ölschieferwerke A.-G., Stuttgart, *Herstellung eines hydraulischen Bindemittels* aus Ölschiefer oder Schieferkoksen, dad. gek., daß die Ölschiefer oder Schieferkokse über die Dest. hinaus so lange u. so hoch gebrannt werden, bis unter Freiwerden von dafür genügenden Mengen CO₂ ein nach dem bekannten Feinstmahlen langsam erhärtendes hydraul. Bindemittel entsteht. — Das Erzeugnis läßt sich bequemer verarbeiten als der rasch bindende Romanzement, seine Festigkeit genügt für viele Zwecke, besonders für die Bausteinbereitung. (D. R. P. 376606 Kl. 80b vom 11/12. 1919, ausg. 29/11. 1923.) KÜHLING.

Hermann Hempel, Groß Poritsch b. Zittau, *Herstellung eines Baustoffes* für Formsteine, Mauerfugen oder Wände u. dgl., durch Sumpfen natürlichen Lehms, darauffolgendes Mischen desselben mit wenig Teer (bis etwa 30 g für einen Stein deutscher Normalziegelgröße, welche Menge zur Erzielung größerer Widerstandsfähigkeit gegen Feuchtigkeit u. Druck etwas vergrößert werden kann) u. schließlich Zusatz fein gekörnter Braunkohlenschlacke (etwa im Verhältnis 1 : 1), worauf das Gemisch gleichmäßig durchgerührt wird. — Mit der Menge des Teers wächst zwar die Festigkeit u. Wasserdichtigkeit, aber auch die Wärmeleitfähigkeit,

während die Luftdurchlässigkeit abnimmt. (D. R. P. 386378 Kl. 80b vom 20/11. 1921, ausg. 8/12. 1923.) KÜHLING.

Gustav de Bruyn, Köln-Ehrenfeld, *Herstellung von aus Asche, Kalk und Zement bestehenden Kunststeinen*, dad. gek., daß der Zement zunächst mit dem mit der gesamten zur Herst. der Steine erforderlichen Wassermenge angemengten CaO, vorzugsweise Löschkalk, gut durchgemischt u. hiernach die Asche ohne neuen Wasserzusatz in entsprechendem Verhältnis mit dem CaO-Zement-Brei versetzt u. durchgemischt wird. — Gegenüber dem bekannten Verf. zur Herst. von Steinen aus den gleichen Rohstoffen wird der Vorteil geringeren Verbrauchs von CaO, Zement u. W. u. einer Verkürzung der Arbeitszeit erreicht. (D. R. P. 373181 Kl. 80b vom 24/3. 1922, ausg. 3/4. 1923.) KÜHLING.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

Erwin W. Mayer und Richard Schön, *Mitteilungen über die Betriebsergebnisse einer Bleierz-Flotationsanlage in Haufenreit (Steiermark)*. Die Erzhalde des Blei- u. Zinkerzbergbaus Haufenreit werden nach einem Verf. der Elektro-Osmose-A. G. in Wien auf dem Wege der Flotation aufbereitet. Die Haldeerze enthalten ca. 5% Pb. u. werden unter Anwendung eines Steinbrechers, einer Setzmaschine u. einer Naßgrießmühle so weit zerkleinert, daß sie in möglichst feinem Zustande dem Flotationsapp. zugeführt werden. Der Verbrauch an Öl beträgt 0,5%. Die Ausbeute an Pb beträgt 70%, die durchschnittliche Anreicherung des Erzes ist 56% Pb d. h. eine elffache. Der Gehalt an Pb der Abgänge der Flotation ist ca. 1,3%. (Metall und Erz 20. 385—88. 1923.) FRANCKENSTEIN.

H. Illies, *Hochofengas-Reinigungsanlagen*. Vf. gibt für Reinigen von Hochofengas dem Trockenreiniger den Vorzug vor Naßreinigern und empfiehlt besonders den Kling-Weidlein-App., dessen Ioneneinrichtung indes nicht näher erläutert wird. (Feuerungstechnik 12. 25—26. 1923. Amberg.) NEIDHARDT.

H. Illies, *Der Greaves-Etchell elektrische Stahlofen*. Das Kennzeichnende des Greaves-Etchell-Stahlofens sind seine 3 Elektroden, von denen eine als Bodenplatte ausgebildet ist, während 2 durch das Gewölbe eintreten. Betriebsstrom ist dreiphasiger Wechselstrom. Als besondere Vorteile werden hervorgehoben: hohe Wärmeentw., große Haltbarkeit der Ausmauerung, gute Zirkulation des Bades u. geringer Energiebedarf. (Feuerungstechnik 12. 33—34. 1923. Amberg.) NEIDHARDT.

G. Sirovich, *Die polymorphe Umwandlung des Eisen bei 370° und die Lösungsmöglichkeit des Zementits in α_1 -Ferrit*. (Vgl. SIROVICH u. CARTOCETI, Gazz. chim. ital. 52 II. 245; C. 1923. IV. 795.) 1. Existenz des Umwandlungspunktes A_0 : Mittels des App. von MONTEMARTINI u. LOSANA (Gazz. chim. ital. 53. 89; C. 1923. IV. 378) hat Vf. festgestellt, daß Elektrolyteisen u. andere C- u. Mn-arme Fe-Arten in fl. Sn oder Paraffin bei 370° einen Umwandlungspunkt besitzen. Aus dem deutlichen Knick ihrer Kurven ergibt sich, daß die beiden α -Ferritformen α_1 und α_2 eigene charakterist. Dilatationskoeffizienten haben müssen. Durch Zusatz von anderen Elementen, namentlich von Mn, kann der Knick in der Kurve leicht zum Verschwinden gebracht werden; so zeigt ein Stahl mit 0,07% C, 0,49% Mn usw. schon sehr undeutlich den Umwandlungspunkt zwischen 370° u. 380°. —

2. Lösung des Zementits in α_1 -Ferrit ohne Tempern: An Tabellen u. Mikrophotographien zeigt Vf. ferner, daß 0,53% C, 0,51% Mn, 0,11% Si, 0,039% S u. 0,06% P enthaltendes Eisen bei fortgesetztem Erwärmen auf 300° seine Struktur ändert u. nach 528 Stdn. seinen Härtegrad von 182 (Brinell) auf 241 erhöht, woraus er schließt, daß bei der genannten Temp. teilweise wenigstens Perlit entsteht. (Gazz. chim. ital. 53. 674—88. 1923. Turin.) DEHN.

Erich Killing, *Das Verhalten des Mangans im basischen Herdfrischverfahren*.

Vf. nimmt Bezug auf eine Abhandlung von OBERHOFFER u. KÖRBER (S. 98), in welcher als Ergebnis der betr. Unterss. angeführt ist, daß es bei dem heutigen Stande unserer Kenntnisse gewagt erscheint, eine bestimmte Ansicht über den Vorgang der Mn-Red. zu äußern, und weist auf seine früheren Arbeiten über diesen Gegenstand hin, die er kurz erläutert. Er kommt zu dem Schluß, daß er keinen Gegenbeweis für seine im Jahre 1920 gegebenen Richtlinien der Mn-Red. erblicke. (Stahl u. Eisen 43. 1044—45. 1923. Essen.)

FRANCKENSTEIN.

P. Oberhoffer und Fritz Körber, *Das Verhalten des Mangans im basischen Herdfrischverfahren*. In Erwiderung auf die Zuschrift von KILLING (vorst. Ref.) führen Vf. an, daß die Temp. bei den metallurg. Vorgängen in Herdofen wahrscheinlich einen wesentlichen Einfluß ausübt. Trotz der von ihnen gemachten zahlreichen pyrometr. Messungen haben sie aber seine klare Abhängigkeit der Mn-Rd. von der Temp. nicht feststellen können. Ein einwandfreies Bild wird sich erst dann bilden lassen, wenn noch weitere bisher unberücksichtigt gebliebene Punkte mit in die Unters. einbezogen werden. (Stahl u. Eisen 43. 1045. 1923. Aachen u. Lörrach i. B.)

FRANCKENSTEIN.

George C. Stone, *Verbesserungen in der Herstellung von feuerfesten Stoffen für Zinkfabrikation in den letzten 25 Jahren*. Übersicht der Behandlung der Rohstoffe, maschinellen Einrichtungen zur Herst. von Retorten u. Kühlern nebst den wichtigeren Patenten. (Journ. Amer. Ceram. Soc. 6. 299—301. 1923. New York City.) MA.

Kenneth M. Watson, *Eine Studie über die Korrosion an der Wasserlinie*. (Metal Ind. [London] 23. 553—54. 1923. — C. 1924. I. 102.)

BEHRLE.

Filip Tharaldsen, Kristiania, *Verschuß für chemische oder metallurgische Arbeiteräume*. (D. R. P. 385372 Kl. 12g vom 30/11. 1921, ausg. 5/12. 1923. — C. 1923. II. 522.)

KAUSCH.

Halberger Hütte G. m. b. H., Brebach a. Saar, *Überhitzung zu filternder, brennbarer Gase, insbesondere Gichtgase*. (D. R. P. 387808 Kl. 12e vom 2/12. 1920, ausg. 4/1. 1924. — C. 1922. II. 507.)

KAUSCH.

Fried. Krupp Akt.-Ges., Essen, Rubr., *Härten von Stahllegierungen durch Verstickung*. (D. R. P. 386510 Kl. 18c vom 28/1. 1921, ausg. 10/12. 1923. — C. 1923. II. 1113.)

OELKER.

W. B. Saltrick, Purley, Surrey, *Raffination von Legierungen des Eisens mit Chrom, Wolfram, Molybdän, Vanadium oder Mangan*. Die Legierungen, welche unter solchen Bedingungen erzeugt sind, daß sie bei genügendem Si-Gehalt einen geringen Gehalt an C aufweisen, werden mit einem Erz oder einer Verbindung behandelt, welche ein Metall der Legierungsbestandteile enthält, wie z. B. Chromit, oder auch mit einem wirksameren Oxydationsmittel, z. B. einem überhitzten Dampf oder CO₂ enthaltenden Gebläsewind oder auch mit festen Oxydationsmitteln, wie Chromaten oder Fe₂O₃. — Zur Herst. einer Eisen-Chromlegierung verschm. man z. B. Chromit mit C u. SiO₂ u. behandelt dann das geschmolzene Prod. zuerst mit einer Chromitschlacke u. alsdann mit einer Schlacke, welche eine Chromsäureverb. enthält, oder man bläst die oben genannten wirksameren Oxydationsmittel in oder durch das Schmelzbad. (E. P. 203015 vom 25/4. 1922, ausg. 27/9. 1923.)

OELKER.

Plauson's Forschungsinstitut G. m. b. H., Hamburg, *Rostfreie Eisenlegierungen*. (O. P. 94110 vom 26/3. 1921, ausg. 10/9. 1923. D. Prior. 20/7. 1918. — C. 1921. IV. 350.)

OELKER.

Robert Defregger, München, *Löten von Gußeisen*. Es wird ein Lötmedium verwendet, das aus einem in Mischung mit fein verteiltem Fe-Pulver verwendeten hochoxydierten Flußmittel besteht, welches beim Erwärmen unter Sauerstoffabgabe zu einem gebräuchlichen Flußmittel reduziert wird. Empfohlen wird als ein derartiges Flußmittel Natriumphosphat, das mit anderen Alkaliperoxyden (z. B. Per-

borat) gemischt sein kann. (D. R. P. 383393 Kl. 49f vom 10/5. 1922, ausg. 12/10. 1923. F. Prior. 20/4. 1922.) OELKER.

A. M. Byers Company, Pittsburgh (V. St. A.), *Schweißeisen*. (Oe. P. 93838 vom 11/8. 1920, ausg. 10/8. 1923. — C. 1921. IV. 959 u. 1036.) OELKER.

The Miris Steel Company Ltd., London, *Tauchbad für heiße Stahlblöcke und Verfahren zur Herstellung desselben*. (Oe. P. 93840 vom 17/12. 1920, ausg. 10/8. 1923. E. Prior. 12/1. 1916. — C. 1923. IV. 106.) OELKER.

The Miris Steel Company Ltd., London, *Behandlung von frischgegossenen Stahlblöcken*. (Oe. P. 93841 vom 17/12. 1920, ausg. 10/8. 1923. E. Prior. 12/1. 1916. — C. 1923. II. 95.) OELKER.

Franz Juretzka, Breslau, und Elektrothermische Metallgesellschaft m. b. H., Charlottenburg, *Kondensationskammer für die elektrothermische Gewinnung von Zink*, deren Fassungsraum in zwei bezw. mehrere Abteilungen geteilt ist, gek. durch solche Bedingungen, wie große Höhe der Kammer, natürliche oder künstliche Kühlung der Außenwand u. eine tief, jedenfalls bis unter die Höhe der Eintrittsstelle der aus dem Ofen kommenden h. Gase heruntergezogene Trennwand, daß infolge des erheblichen Temp.-Unterschieds zwischen der unteren u. der oberen Zone der ersten Abteilung die h. Gase zunächst zu einem lebhaften Auftrieb innerhalb dieser ersten Abteilung gezwungen u. so gehindert werden, direkt unten um die Trennwand herum in die zweite Abteilung zu strömen. — Die Gefahr der Zinkstaubbildung wird wesentlich verringert u. fast alles Zn in schmelzflüssiger Form abgeschieden. (D. R. P. 385893 Kl. 40c vom 23/4. 1922, ausg. 14/12. 1923.) OELKER.

Patent-Treuhand-Gesellschaft für elektrische Glühlampen m. b. H., Berlin, *Herstellung von Wolfram* zur Verwendung im gezogenen, drahtförmigen Zustande, wobei ein Zusatzstoff fein verteiltem W oder einer Verb., aus welcher das Metall zu reduzieren ist, innig einverleibt wird, worauf das Metall reduziert, zu einem Körper gesintert u. zu Draht gezogen wird, dad. gek., daß der Zusatzstoff SiO_2 u. ein Alkalimetall, wie K, enthält, wobei dieser Zusatz eine solche Verdampfungstemp. hat, daß er bei oder unterhalb der Sintertemp. des W verdampft, u. zwar hauptsächlich in dem Temp.-Bereich, wo rasches Wachstum der W-Körner stattfindet. — 2. dad. gek., daß der dem Metall oder seinen Verb. einverleibte Zusatzstoff von solcher Art ist, daß er mit in dem Metall enthaltenen nicht metall. Verunreinigungen eine Verb. eingeht, die bei oder unterhalb der Sinterungstemp. des W. verflüchtigt wird. — 3. dad. gek., daß eine Lsg. einer Verb. des Metalls mit einer Lsg. eines Stoffes vermischt wird, der im Vergleich mit W als Säure wirkt, worauf aus den gemischten Lsgg. durch Fällung u. Red. das Metall in inniger Mischung mit dem in feiner Verteilung befindlichen Zusatzstoff gewonnen, alsdann das Metall zu Blöcken oder Stäben gepreßt, dann auf seine Sinterungstemp. erbitzt, dabei der Zusatzstoff abgetrieben u. dann zu Draht gezogen wird. — Es wird ein W-Metall erhalten, das in weit höherem Maße, als bisher bekannt, seine ursprünglichen Eigenschaften beibehält, nachdem es hohen Temp. oder Beanspruchungen ausgesetzt war. (D. R. P. 382515 Kl. 40a vom 1/7. 1920, ausg. 4/10. 1923. A. Prior. 20/2. 1917.) OELKER.

Metallbank und Metallurgische Gesellschaft, Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Erfinder: Wilhelm Kroll in Luxemburg, *Darstellung von Legierungen des Bariums und Strontiums mit Blei* gemäß dem Verf. nach Pat. 381577, 1. dad. gek., daß man das Pb mit C_2Ba u. bezw. oder C_2Sr erhitzt. — 2. gek. durch die Anwendung des Carbidbildungsgemisches von Ba oder Sr (Gemisch der Oxyde des Ba oder Sr mit Kohle) an Stelle des fertigen Carbids. Falls Legierungen hergestellt werden sollen, welche neben Ba ^{und} Sr auch Ca enthalten, so verwendet man _{oder}

ein Gemisch der Oxyde des Ba u. Sr mit C_2Ca . (D. R. P. 386602 Kl. 40b vom 29/12. 1916, ausg. 13/12. 1923. Zus. zu D. R. P. 381577: C. 1923. IV. 877.) OELKER.

Aktiebolaget Ferrolegeringar, Stockholm, *Herstellung von kohlenstoff- und siliciumarmen Chromlegierungen oder Chrom*. (Oe. P. 93906 vom 11/5. 1921, ausg. 10/8. 1923. Schwed. Prior. 12/5. 1920. Zus. zu Oe. P. 86787; C. 1922. II. 944. — C. 1923. II. 683.) OELKER.

Metallbank und Metallurgische Gesellschaft, Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Aluminiumlot*. Dem bekannten, aus Zn, Al, Pb bestehenden Al-Lot mit oder ohne Zusätzen von Cd oder Sn oder von beiden Metallen werden Ce oder Li einzeln oder zusammen bis zu 30% hinzugefügt. — Diese Zusätze führen während des Lötvorganges eine Red. der Oxydhaut des zu lötenden Al herbei derart, daß das Lot sich ohne Schwierigkeit mit dem Al fest verbindet. (D. R. P. 386177 Kl. 49f vom 12/4. 1922, ausg. 3/12. 1923.) OELKER.

Aluminium-Guß- und Schweißwerk A.-G., Feuerbach b. Stuttgart, *Schweißpulver zum Schweißen, Schmelzen und Löten von Aluminium oder aluminiumhaltigen Metallegierungen ohne Anwendung von Metallen, die in der elektr. Spannungsreihe auseinanderliegen*, dad. gek., daß das Gemisch aus $KHSO_4$, P_2O_5 , $(C_2H_5O)_2K$, $Na_2B_4O_7$, KNO_3 , $C_2H_3O_4$, Kryolith, K_4FeCy_6 u. Talkum besteht. — Durch Anwendung dieses Mittels wird die B. einer Oxydschicht auf den Metallflächen beim Schweißen oder Löten vermieden. Ferner erfolgt kein Abblättern oder Verspritzen des Mittels während der Arbeit, u. jede Schädigung der Arbeiter durch giftige Gase ist ausgeschlossen. (D. R. P. 374117 Kl. 49f vom 13/1. 1922, ausg. 20/4. 1923.) OELKER.

Wilhelm Mönkemeyer, Lüthorst b. Einbeck, *Schweißpulver*, insbesondere für Gußstahl, dad. gek., daß es aus einer Mischung von etwa 1 kg gewaschenem, feinem kalifreien Sand, etwa 1 kg pulverisiertem Dach- oder Tafelschiefer u. etwa 60 g gebranntem Borax besteht. — Das Pulver soll dazu dienen, die Durchführung der Schweißung unter Benutzung des Kohlenfeuers, also der Kleinschweißung, zu erleichtern. (D. R. P. 376909 Kl. 49f vom 2/2. 1921, ausg. 7/6. 1923.) OELKER.

Chemische Fabrik Martin Meyer, G. m. b. H., *Herstellung von Eisenpulver für Gußeisenlötzwecke*, dad. gek., daß mindestens 98%ig. Fe bei niedriger Temp. evtl. unter Kühlung mechan. zu Pulver zerkleinert wird. — Das Pulver wird, nachdem es von gröberem Anteilen befreit ist, mit geeigneten Flußmitteln, wie Borax oder Wasserglas, gemischt. — Es gibt beim Löten keine Versager, falls vorchriftsmäßig gearbeitet wird. (D. R. P. 383392 Kl. 49f vom 29/3. 1922, ausg. 12/10. 1923.) OELKER.

Deutsche Solvay-Werke Akt.-Ges., Bernburg, Anhalt, *Salmiakpräparat zum Blankhalten von Metallbädern*, z. B. der Zinkbäder in Verzinkereien, bestehend aus feinkörnigem Salmiak hergestellten Preßstücken von verhältnismäßig kleinen Abmessungen u. beliebiger Form, deren Dichte so hoch gesteigert ist, daß die Preßstücke auf dem Metallbade annähernd ebenso langsam verdampfen wie die groben Salmiakkrystalle. — Durch die Verwendung dieses Präparats wird die umständliche Herst. des bisher benutzten grob krystallisierten Salmiaks überflüssig. (D. R. P. 386081 Kl. 48b vom 23/3. 1923, ausg. 3/12. 1923.) OELKER.

Richard Zulauf, Frankfurt a. M., *Herstellung von Schreibtäfelchen* mit beliebig gefärbtem Emailüberzug, dad. gek., daß auf einem Emailgrund ein in bekannter Weise hergestelltes u. mit dem üblichen Tonzusatz vermalenes Deckemail aufgebraut wird bei einer Temp., die um etwa 200° niedriger ist als die gewöhnliche Brenntemp. für Deckemail. — Gegenüber dem Verf. des Pat. 362485 (C. 1923. IV. 109) wird eine erhebliche Ersparnis an Brennstoffen erzielt. (D. R. P. 386277 Kl. 48c vom 15/11. 1922, ausg. 7/12. 1923.) OELKER.

Nicolaus Meurer, Neukölln, *Erzeugung metallischer Schichten oder Ausfüllungen*, 1. gek. durch die Kombination derjenigen Methoden zur Auftragung von Metallen, bei denen das Metall oder die Legierung oder die metallhaltige Substanz verstäubt, vergast oder verspritzt wird, mit denjenigen, bei denen das Metall auf Grund des Goldschmidtechens oder Reduktionsverf. hergestellt wird. — 2. dad. gek., daß die Kombination der in Anspruch 1 gekennzeichneten Gattungen von Verf. zur Veredelung von Materialien, wie z. B. von *Stahl*, unter Anwendung veredelnder Zusätze, z. B. von Oxyden, insbesondere des W, angewandt wird. — Es werden dichte, homogene u. oxydfreie Metallschichten erzielt, deren physikal. Eigenschaften denen der homogenen u. gewalzten Metalle entsprechen. (D. R. P. 384717 Kl. 48b vom 28/2. 1922, ausg. 5/11. 1923.) OELKER.

John J. Varn Buhler, Detroit, Mich., *Rostentfernungsmittel*, bestehend aus Glycerin, HCl u. A. (A. P. 1473529 vom 28/12. 1921, ausg. 6/11. 1923.) KAUSCH.

XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

H. Lüers, *Kolloidchemie und Lebensmittelchemie*. Die Flockung der Hefe im Gärungsgewerbe entspricht derjenigen eines Suspensionskolloids durch Ionen. Wichtiger sind die Emulsoide, deren Hauptvertreter die Milch ist. Die Pasteurisierung der Biere ist bedingt durch eine Dispersitätsgradsverringeringerung gewisser Eiweißkörper. Bei der Herst. von Trockenobst, Trockengemüse, Trockenmilch ist der Prozeß so zu leiten, daß das Prod. einer möglichst reversiblen Wiederquellung beim Konsum fähig ist. Synäresis liegt vor beim Altbackenwerden des Brots, beim Auspressen von Fl. aus Gelees u. beim Auspressen der Molke aus dem Casein gel. Schutzkolloidwrkgg. zeigen sich bei der Umhüllung der Fettröpfchen der Milch, der CO₂-Bläschen des Biers. Adsorptionsverbb. der Eiweißkörper mit Bitter- oder Gerbstoffen sind für Geschmack u. Aussehen des Biers verantwortlich zu machen. Solche von Gliadin u. Glutenin konstituieren den Kleber des Teiges. (Kolloid-Ztschr. 31. 292—95. 1922. München.) LIESEGANG.

Harold Scurfield, *Über die Bedeutung der Brunnenkresse als Nahrungsmittel*. Vf. empfiehlt ausgedehnten Genuß der *Brunnenkresse* wegen ihres Gehalts an *Vitaminen* zur Verhütung von Avitaminosen. Die Leichtigkeit ihrer Beschaffung fast während des ganzen Jahres u. ihr billiger Preis ermöglichen weitgehende Verwendung. (Brit. Medical Journal 1923. II. 759—60.) FRANK.

Chr. Hohenegger, *Nachweis von Trockenei in flüssigem Ei*. Auf eine Glasplatte werden mittels einer Pipette 6—7 Tropfen der Fl. an der Luft eintrocknen gelassen, wobei bei reinem fl. Ei von der Mitte ausgehende geradlinig verlaufende Strahlen (Abb. im Original) entstehen, die bei einem Gemisch mit Trockenei gekrümmt u. netzartig verzweigt, etwa der Nervatur eines Blattes vergleichbar, ausfallen. (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 46. 91—93. 1923. München, Untersuchungsanstalt.) GROSZFELD.

Albert Bruno, *Bemerkungen über den Gehalt der Milch an Fett*. Vf. befürwortet, die Milch sämtlicher Kühe einer Herde nach dem Melken zu mischen, um eine möglichste Gleichmäßigkeit der Zus. der Milch, insbesondere deren Fettgehaltes zu erreichen. (Ann. des Falsifications 16. 528—30. 1923.) RÜHLE.

Adolphe Bouvier, *Die Sterilisation der Milch. Dampfbad für „Milchküchen“*. Beschreibung eines Dampfsterilisationsverf. für Flaschenmilch, bei Temp. unter 100°. (Bull. Soc. ind. Mulhouse. 89. 413—20. 1923.) BOBINSKI.

Koestler und A. Bakke, *Der berechnete und analytisch ermittelte Trockensubstanzgehalt der Milch*. Die Berechnung nach FLEISCHMANN aus D. u. Fettgehalt gab stets um 0,21—0,56% höhere Resultate als die direkte Best., die bei 103° im elektr. geheizten Heißluftschrank u. im Vakuumtrockenschrank bei 95° zuverlässige Ergebnisse lieferte u. auch bessere Übereinstimmung mit der Summe von Fett, Eiweiß,

Milchsäure u. Asche (bestimmt) u. Citronensäure (als 0,12% angenommen) zeigte. Die Unstimmigkeit wird hauptsächlich auf Schwankungen der D. der fettfreien Trockensubstanz zurückgeführt. Der Eiweißgehalt der Milch wurde im Mittel nur zu 3,3% gefunden. (Lait 3. 112—18. 200—5. 1923; Ber. ges. Physiol. 20. 171. Ref. KÖPKE.)

SPIEGEL.

Arthur C. Ragsdale und Charles W. Turner, *Jahreszeitliche Veränderungen des Fettgehaltes der Kuhmilch*. Aus dem in Tabellen u. graph. Darst. wiedergegebenen großen Untersuchungsmaterial wird die allgemeine Tendenz gefolgert, unabhängig vom Beginn der Lactationsperiode den Fettgehalt in den Wintermonaten, besonders Dezember bis Februar, über den Jahresdurchschnitt zu erhöhen, dann allmählich im Laufe des Sommers, besonders Juni—August, zu erniedrigen. Bei häufigerem Temperaturwechsel innerhalb der verschiedenen Jahreszeiten zeigt sich größere Beeinflussung des Fettgehaltes, als durch Fortschreiten der Lactation bedingt ist. (Journ. of dairy science 5. 544—54. 1922. Columbia, Univ. of Missouri; Ber. ges. Physiol. 20. 288—89. 1923. Ref. KIEFERLE.)

SPIEGEL.

Thure Sundberg, *Alkoholbestimmung im Brot*. (Ann. des Falsifications 16. 531—34. 1923. Stockholm. — C. 1923. IV. 956.)

RÜHLE.

G. Bredemann, *Die Bestimmung des Brandsporengehaltes von Weizenproben*. Aus Anlaß einer fehlerhaften Ausführung seines Verf. (Landw. Vers.-Stat. 87. 241; C. 1916. I. 386) betont Vf., daß man zur Erzielung einer guten Mittelprobe eine etwas größere Menge der Probe vorzerkleinern u. von dieser vorzerkleinerten u. gutgemischten Probe zur endgültigen Unters. 3—5 g solange weiter zerkleinern muß, daß sie restlos durch ein etwa 0,3 mm-Sieb geht. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.-u. Genußmittel 45. 208—9. 1923. Landsberg a. W.)

RÜHLE.

Angelos D. Maranis, *Die Bestimmung der Rohfaser in Kakao und Cerealien*. Das Verf. des Aufschließens der Rohfaser von Kakao nach VON FELLEBERG (vgl. HÄRTEL u. JÄGER, Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 44. 291; C. 1923. IV. 65) ergab bei seiner Anwendung auf Mehle Schwierigkeiten, die durch 1-std. Erwärmen der Mehle unter Druck mit 50 ccm W. im Autoklaven bei 5 Atmosphären behoben wurden. Von den Proben (entfetteter Kakao oder feinpulverisiertes Mehl) werden je 1 g verwendet. Die im Autoklaven behandelte M. gibt man in ein Becherglas, spült mit 25 ccm W. nach, gibt 75 ccm 2-n. HNO₃ zu, so daß im ganzen 150 ccm n-HNO₃ vorhanden sind. Man kocht dann 10—12 Min. u. filtriert durch ein Filter von gereinigtem Seesand nach HÄRTEL (l. c.). Bei Kakao u. Kakao-waren kann man meist auf die Aufschließung unter Druck verzichten. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 45. 212—16. 1923. Leipsig.)

RÜHLE.

Otto Sufka, *Untersuchungen über die Genußtauglichmachung des Fleischvergifters enthaltenden Fleisches durch Behandlung mit Essigsäure, nebst einem Anhang über die Verwendbarkeit des Gahnerschen Dreifarben Nährbodens zur bakteriologischen Fleischschau*. (Vgl. SCHERN u. BECKER, Dtsch. tierärztl. Wchschr. 30. 361; C. 1923. II. 1063). Rind- u. Pferdefleisch, das mit Fleischvergiftern infiziert ist, wird durch Behandlung mit Essig nach einer bestimmten Zeit genußunschädlich. Die durch die Essigbehandlung bedingten Veränderungen (Mißfarbigwerden, unangenehmer Geruch, Zerfall) schließen jedoch die Genußfähigkeit aus. Der Gahnersche Nährboden (Metachromgelbwasserblau) hat sich für differentialdiagnostische Zwecke gut bewährt. (Ztschr. f. Fleisch- u. Milchhyg. 34. 31—32. 1923. Halle a/S.)

BORINSKI.

M. Emm. Pozzi-Escot, *Kontrollverfahren für das Milchwerbe: Praktische Bestimmung des Fettes nach dem vom Verfasser abgeänderten Verfahren von Babcock*. Zur Aufnahme der Milch dienen nach BABCOCK kleine kon. zugehende Flaschen von 50 ccm, die einen 10 cm langen graduierten Hals mit einem Volumen von etwa 2 ccm haben. Man gibt 18 g oder 17,5 ccm Milch u. dann ein gleiches Vol.

H_2SO_4 (D. 1,82) in die Fläschchen, mischt schnell u. zentrifugiert 5 Min. Man gibt dann sehr w. W. zu bis oben zur Teilung, zentrifugiert nochmals 1 Min., erwärmt im Wasserbade auf 50° u. liest ab. Vf. verwendet Kölbchen von 55 ccm Inhalt u. 20 ccm Milch. Die Graduierung umfaßt 2,22 ccm; sie ist in 10 Teile geteilt u. jeder Teil in 10 Zehntel. Man liest auf diese Weise sofort Maß-% ab u. ist unabhängig von den Schwankungen der D. (Ann. Chim. analyt. appl. [2] 5. 328—30. 1923. Lima.) RÜHLE.

Theodor Schlüter, Berlin, *Verfahren, Reis oder Reismehl für Backwecke in Verbindung mit Getreidemehl geeignet zu machen*, dad. gek., daß ein Teil des Reises gar gekocht wird, während zwei andere gleiche Teile eingeweicht, alle drei Teile vermischt, naß vermahlen u. das nasse Mahlgut, ohne die Verkleisterungstemp. für Reismstärke zu überschreiten, getrocknet wird. — Es kann den Getreidemehlen ein viel höherer Prozentsatz an Reismehl (bis 70%) als bisher zugesetzt werden, ohne daß die Krumbildung u. Lockerheit der daraus hergestellten Gebäcke leidet. (D. B. P. 384840 Kl. 2c vom 28.8. 1921, ausg. 9/11. 1923.) OELKER.

Société d'Entreprise Meunière, Paris und Marcel Chopin, Nancy, *Messung der Eigenschaften von Mehlpasten*. (Teilref. nach E. P. 170002 vgl. C. 1922. II. 278). Nachzutragen ist, daß im Sockel, auf dem die beiden ringförmigen Platten angeordnet werden, elektr. Heizvorr. u. eine Einrichtung zur Zuführung von Kühlw. vorgesehen sind, welche zur Einstellung bestimmter Arbeitstemp. dienen. (Schwz. P. 100222 vom 1/9. 1921, ausg. 16/7. 1923. F. Priorr. 7/10. 1920 u. 12/2. 1921.) KÜHLING.

XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

David Wesson, *Einige Bemerkungen über die Wirkung von Fullererde auf pflanzliche Öle*. Um festzustellen, ob Bleicherde einen oxydierenden oder polymerisierenden Einfluß auf das behandelte u. adsorbierte Öl ausübt, hat Vf. Baumwollsaatöl mehrmals mit jedesmal erneuerter Erde behandelt, die Erden mit Gasolin gewaschen u. mit Aceton ausgezogen: die Adsorption betrug dann nach jeder Bleiche 8—10% des Bleicherdegewichts (bei *Filtrol* 16,63%, Death Valley-Erde 31,38%), während Entfärbung zunächst nicht stattfand. Da indes die am stärksten adsorbierenden Erden beim Titrieren ihres wss. Auszugs mit Eisenalaun die geringste Oxydationswrkg. zeigten, bleibt die Frage der O-Aufnahme des adsorbierten Öls ungeklärt. Die Verss. sind durch zahlreiche Tabellen erläutert. (Cotton Oil Press 7. No. 6. 28—30. 1923. New York City.) ASCHER.

Arthur A. Jackson, *Entfärbungskohle Darco*. „Darco“ wird aus einem in der Gegend von Marshall in Texas gefundenen Lignit hergestellt. Vf. gibt neben einem kurzen histor. Abriß eine Aufzählung der Qualitätserfordernisse einer guten Entfärbungskohle u. empfiehlt zum Entfärben von Ölen u. Fetten eine Kombination von Darco mit Bleicherde, die vor der Alleinverwendung von Bleicherde Vorzüge wie stärkere Entfärbung bei gleichzeitiger Ersparnis an Bleichmaterial, Schonung des Filtertuchs, Erhöhung der Leistung der Presse usw. haben soll. (Cotton Oil Press 7. No. 4. 39—42. 1923. Darcon Sales Corporation.) ASCHER.

William Kelley, *Filtrol*. Eine gereinigte, 7% Al-silicat enthaltende Kiesel-erde, deren Rohstoff die fälschlich als *Death Valley Clay* (nach dem Fundort) bezeichnete, geringe Mengen Al- u. Mg-oxyde u. Spuren Fe enthaltende Kiesel-erde ist. Vf. schildert die Vorzüge gegenüber Fullererde: 3fach größere Entfärbungs-kraft, Fähigkeit der Absorption von Feuchtigkeit, freier H_2SO_4 , freien S-Verbb. u. kolloidalen Teilchen, niedrigere Anwendungstemp. (bei Baumwollsaatöl 71%), geringeren Raffinationsverlust, gründliche Wiedergewinnung des adsorbierten Öls, Regenerierung des *Filtrols* mit 90%/ig. Wirksamkeit; Anwendbarkeit auch bei Ölen u. Fetten mit

hohem Gehalt an freien Fettsäuren, wo Fullererde versagt, bei rohen Fischölen, Harzölen, Glycerin, Schmierölen usw. (Cotton Oil Press 7. Nr. 4. 38—39. 1923. Filtrol Co. Los Angeles, Calif.)

ASCHER.

Hans Schloßberger, *Chaulmugraöl und dessen Derivate bei der Behandlung der Lepra*. Zusammenfassung der Forschungsergebnisse über die Behandlung des Aussatzes mit Pflanzenölen u. deren Derivaten. (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 4—6. Frankfurt a. M.)

JUNG.

P. Friesenhahn, *Hydro-Hexalin bei der Herstellung von Seifen und wasserlöslichen Ölen*. Als Türkischrotöl-Ersatz wird das „Hydro-Hexalin“, ein in W. 1. *Methylcyclohexanol*-Präparat, D. R. P. 365 160 (C. 1923. II. 429), zur Herst. wasserl. Lösungsm. für Wollwäschereien, Kammgarnspinnereien u. dgl. empfohlen. Das Präparat soll auch zur Herst. von Benzin-, Industrieseifen u. s. f. dienen, da es KW. emulgiert. Auch bringt es Phenole in Lsg. bzw. Emulsion. (Seifensieder-Ztg. 50. 632. 1923.)

KANTOROWICZ.

L. H., *Transparente Glycerin-Schmierseife auf halbwarmem Wege*. Eine transparente *Schmierseife* mit gutem Schaumvermögen erhält man aus einem Ansatz mit Gehalt an freier Fettsäure z. B. aus 120 Teilen gebleichtem Leinöl, 25 Teilen heller Soyabohnenölfettsäure, 15 Teilen Kokos- oder Palmkernöl, 67 Teilen KOH 50° Bé., 45 Teilen K₂CO₃ 30° Bé., 100 Teilen W. Die Seife soll zwecks richtiger Konsistenz u. Kältebeständigkeit genau abgerichtet sein. (Seifensieder-Ztg. 50. 577—78. 1923.)

KANTOROWICZ.

S. Schmidt-Nielsen und Aage W. Owe, *Die Bestimmung der Jodzahl*. I. *Vergleichende Untersuchungen über die Jodzahl der Fette*. Von einem Jodzahlverf. ist unbedingt zu fordern, daß die gefundenen Werte reproduzierbar sind, möglichst nahe den wahren Jodzahlen entsprechen u. für prakt. Zwecke rasch bestimmt werden können. Durch vergleichende Verss. mit nichttrocknenden, halbtrocknenden u. trocknenden Fetten oder Ölen nach den Methoden von v. HÜBL, HANUŠ, WIJS u. WINKLER, wobei durch besondere Vorsichtsmaßregeln äußerste Genauigkeit erstrebt wurde, so daß der durchschnittliche Fehler in den Verss. kaum + 0,05% sein dürfte, wurde folgendes ermittelt: Bei der *Hübischen Methode* ist die Abnahme des Titors lästig; die einfache Korrektur mit einer blinden Probe liefert ein fehlerhaftes Ergebnis. Richtige Werte erhält man für die Jodzahl (*J*) nach folgender

Formel:
$$J = \frac{127f}{100i} \left[(b_0 - a) - \left[\frac{a}{b_i} \right]^2 (b_0 - b_i) \right]$$
, worin *f* der Faktor der Thio-

sulfatlg., *i* die verwendete Fettmenge, *a* der Thiosulfatverbrauch der Probe, *b*₀ der Thiosulfatverbrauch der blinden Probe am Anfang, *b*_i am Schluß des Vers. bedeuten, den wahren Jodzahlen entsprechende Werte. Empfehlenswert ist eine Einwirkungsdauer von 12 oder besser 24 Stdn., selbst bei 72 Stdn. tritt keine Substitution ein. — Die *Wallerische Methode* liefert viel zu niedrige u. schwer reproduzierbare Werte. — Bei der *Wijsschen Methode* findet auch Substitution statt, besonders stark, wenn neben JCl noch Cl-Überschuß vorhanden ist; besser ist kleiner Überschuß an J. Zur Erreichung relativer Werte ist das Verf. verwendbar, wenn für 0,2 g Fett mit Jodzahl < 160 die Zeit der Einw. 2 Stdn., mit Jodzahl > 160 6 Stdn. dauert, Abweichung dabei höchstens relativ ± 1,5% von der wahren Jodzahl. Der Eg. muß hinreichend konz. sein. — Bei der *Hanušischen Methode* ist das Gleichgewicht zwischen Jodlg. u. Fett, das sich bald einstellt, ebenfalls von der Größe des Halogenüberschusses abhängig. Die Lsg. ist aber unbedingt haltbar, von dem richtigen Verhältnis zwischen Br u. J wenig abhängig u. daher wahrscheinlich für industrielle Betriebskontrolle gut verwendbar. — Bei der *Winklerschen Methode* stört die große Flüchtigkeit des Br₂ u. die außergewöhnliche Lichtempfindlichkeit. Im Dunkelzimmer bei rotem Licht läßt sich aber wie bei

der Hüblschen Methode substitutionsfreie Addition erreichen. (Besondere Schrift. 77 S. 1923. Trondbjem, Techn. Hochsch. Sep. v. Vf.) GROSZFELD.

K. W. Rosenmund und **W. Kuhnhen** unter Mitwirkung, von **Dorothea v. Rosenberg-Gruszynsky** und **Hermann Rosetti**, *Eine neue Methode zur Jodzählbestimmung in Fetten und Ölen unter Verwendung von Pyridinsulfatdibromid*. Diese Verb. (C₅H₅N·H₂SO₄·Br₂) hat sich wie andere ähnliche (vgl. ROSENMUND u. KUHNHENN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 2042; C. 1923. III. 1410) als mild wirkendes Bromierungsmittel bei zahlreichen Jodzählbest. bestens bewährt. Zur Herst. der Lsg. löst man 8 g Pyridin u. 10 g Konz. H₂SO₄ gesondert in je 20 ccm Eg., mischt beide Lsgg. vorsichtig, gibt 8 g Br in 20 ccm Eg. hinzu u. ergänzt mit Eg. auf 1000 ccm; die Lsg. ist fast 1/10-n. Die Titerbeständigkeit dieser Lsg. ist die gleiche wie die der Jodbromlsg. nach HANUS; sie hängt von der Güte des Eg. ab. Zur Ausführung einer Best. löst man das Fett oder Öl in 10 ccm Chlf., gibt 20–25 der *Pyridinsulfatdibromidlsg.* hinzu, so daß der Inhalt des Kolbens deutlich gelb gefärbt ist, läßt 3–5 Minuten stehen u. titriert das unverbrauchte Br zurück entweder mit Thiosulfat, nach Zusatz von 10% ig. JK, oder mit 1/10-n. Arsenitlsg. Von dieser gibt man einen kleinen Überschuß zu, den man unter Verwendung von wss. Mythylorange als Indicator mit Pyridinsulfatdibromidlsg. zurückmißt. Ein Unterschied zwischen diesem u. dem Verf. nach HANUS ist prakt. nicht feststellbar. Die Jodbromlsg. liefert erst bei einem Überschuße von 50–70% der theoret. nötigen Menge konstante Werte, das Pyridinsulfatdibromidverf. bereits bei einem Überschuße von 20%. Zur Best. von Phenol gibt man zu 20 ccm der Phenollsg. einen gemessenen Überschuß der Pyridinsulfatdibromidlsg. u. titriert, wenn sich das Tribromphenol zusammengeballt hat, mit 1/10-n. Arsenigsäurelsg. wie oben angegeben zurück. Zur Titerstellung der Pyridinsulfatdibromidlsg. gibt man zu 20 ccm 1/10-n. Arsenigsäurelsg. etwa 10 ccm verd. HCl oder H₂SO₄, 20–30 ccm W. u. 5 ccm Chlf., falls man kein ganz einwandfreies Chlf. hat. Dann färbt man mit alkoholfreier wss. Methylorangelsg. rosa u. titriert mit der Pyridinsulfatdibromidlsg. bis zur Farblosigkeit zurück. (Ztschr. f. Unt. Nahrsg.- u. Genußmittel 46. 154 bis 159. 1923. Berlin, Pharm. Inst. d. Univ.) RÜHLE.

W. H. Dickhart, *Nachweis von Olivenöl in einigen gereinigten pflanzlichen Ölen*. 5 ccm einer abgekühlten Lsg. von 1 Teil konz. H₂SO₄ u. 4 Teilen abs. A. werden zu 5 ccm der Ölprobe gegeben u. das Ganze geschüttelt; diese Emulsion wird weiter mit 10 Tropfen einer 2% ig. Furfurol-A.-Lsg. geschüttelt (Karmoisinrot zeigt Sesamöl an), die Mischung 1 1/2 Min. im Wasserbad unter öfterem Schütteln auf 94–95° erwärmt, dann 10 ccm k. W. zugefügt, wieder geschüttelt u. 5–10 Min. stehen gelassen. Rotfärbung der Lsg. zeigt Olivenöl an, während alle anderen Öle (auch Teesatöl) so behandelt eine milchige Lsg. ergeben. — Bei Ggw. von Sesamöl, das in der Hitze einen dunklen Nd. gibt, versagt die Methode. (Cotton Oil Press 7. Nr. 6. 34. 1923. New York Produce Exchange.) ASCHER.

Wm. Hale, *Schnelles Verfahren zur Bestimmung der Verseifungszahl von Fetten und Wachsen*. Vf. löst in 25 ccm *Athylmethylketon* (Kp. 80–90°), gibt je nach der verwandten Menge 10–20 ccm alkoh. KOH zu, erhitzt zum Kochen, läßt 5 Minuten stehen u. titriert zurück (Phenolphthalein oder Azolitminpapier); der Endpunkt ist schärfer kenntlich, wenn man zu dem Alkoholketongemisch einen gleichen Raumteil W. gibt. (Chemist-Analyst 1923. Nr. 39. 8–9. Ottawa [Canada].) RÜHLE.

Yoshitaro Yamamoto, **Ako Gun**, und **Isoma Mizusawa**, **Nishidai**, Japan, *Herstellung von geruchlosem und farblosem Öl und Mehl aus Sojabohnen*. (D. R. P. 386755 Kl. 23 a vom 13/4. 1921, ausg. 15/12. 1923. — C. 1922. II. 998.) OELKER.

M. Melamid, Freiburg i. B., *Herstellung von Kernöl für Gießereizwecke gemäß Pat. 335323*, dad. gek., daß Destillationsrückstände von Fetten, Ölen, Harzen,

harzartigen Körpern u. Teeren mit S behandelt werden. Das Prod. stellt eine plast., zähe M. dar, die entweder in h. Zustand oder nach Lsg. in einem Leicht- oder Mittelöl verwendet wird. (D. R. P. 386062 Kl. 31c vom 18/11. 1921, ausg. 1/12. 1923. Zus. zu D. R. P. 335323; C. 1921. II. 1001.) OELKER.

Georg Schicht A.-G. und Adolf Grün, Außig, Elbe. *Wachse*. (D. R. P. 385375 Kl. 12o vom 23/4. 1919, ausg. 23/11. 1923. Oe. Prior. 21/3. 1918. — C. 1922. IV. 1031.) FRANZ.

William T. Gillett, Fillamook, Oreg, *Reinigungsmittel*, bestehend aus einer weichen, pastenähnlichen Mischung von 66% Sand, 14% Seife u. 2% Fichtenteer. (A. P. 1472972 vom 17/4. 1920, ausg. 6/11. 1923.) KAUSCH.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

H. Muhlert, *Die Verwertung von Feuerungsrückständen*. Beschreibung der App. zur *Schlackenaufbereitung* mit schwereren Schwemmfll, der magnet. Troekenscheidung u. der Schlackenverbrennung. (Apparatebau 35. 185—87. 193—95. 1923.) JU.

G. B. Taylor, H. C. Porter und E. C. White, *Über die momentane Erhitzung entzündlicher Kohlestaubarten*. Es sollte entschieden werden, ob sich Kohlestaubteilchen bei momentanem Erhitzen unmittelbar mit dem Luft-O verbinden oder ob vor der explosionsartigen Verbrennung aus den Kohleteilchen brennbare Gase herausdestillieren, die dann die Teilchen umhüllen u. so die Fortpflanzung der Verbrennung ermöglichen. Es werden zunächst ältere Arbeiten hierüber besprochen u. dann die Verss. der Vf, denen der Gedanke zugrunde lag, die allgemeine Entzündung des Staubes in der Luft oder in N bei gleichzeitig kürzester Berührungszeit mit der Entzündungsquelle zu bewerkstelligen u. das gebildete Gas auf brennbare Bestandteile zu untersuchen. Die Entzündung geschah durch einen fallenden h. Metallkörper. Der verwandte App. wird eingehend beschrieben. Bei zwei anderen Versuchsreihen geschah das momentane Erhitzen durch h. Gas oder durch Explosivkörper. Die erhaltenen Ergebnisse lassen schließen, daß ein Destillieren brennbarer Gase aus der Kohle vor der Entflammung nur in so geringem Umfange zu erfolgen scheint, daß eine Entzündung der Kohle nicht darauf zurückgeführt werden kann. Es scheint vielmehr die Entzündung durch unmittelbare Einw. des O₂ auf den feinverteilten Kohlestaub bewirkt zu werden. (Reports of Investigations-Bureau of Mines, Dep. of the Interior. Serial Nr. 2306. 1922; Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1923. 323—28.) RÜHLE.

Hermann Koschmieder, *Der Generator zur Vergasung der natürlichen Brennstoffe mit Gewinnung der Nebenprodukte*. Es wird ein Überblick über die im Generator sich vollziehenden Vorgänge gegeben u. die Leistungsfähigkeit eines Generators für Steinkohle, Braunkohle, Torf u. Holz berechnet, welche abhängig ist von den Raumverhältnissen, der Art des Brennstoffes u. dem Koks-kohlenstoffabbrand. Des weiteren werden Angaben über den Brennstoffbedarf für 1000000 WE im Generatorgas gemacht. (Brennstoffchemie 2. 134—135. 150—152. 1923. Berlin-Friedenau.) FRANCKENSTEIN.

M. Dolch, *Halbkoks, ein neuer Brennstoff*. Vf. behandelt die Frage nach den durch die Halbverkokung eingetretenen Veränderungen in der brennbaren Substanz an einer österreich. Lignitkohle u. an der Arsa-Kohle von CARPANO u. vertritt die Ansicht, daß bei minderwertigen Braunkohlen die Halbverkokung in erster Linie der Verdichtung der Energie während sie bei hochwertigen Steinkohlen der Bewirtschaftung des Teeres und gleichzeitig einer Veredelung des Brennstoffes dient. Halbkoks kann einerseits für den Hausbrand als Grudekoks und andererseits im Großbetrieb durch geeignete Rostkonstruktionen als Kesselkohle verwendet werden. Brikettierungsverss. mit Halbkoks sind noch nicht befriedigend ausgefallen, wohl aber findet er bereits Anwendung in der Staubfeuerung. Hier

treten die Vorteile der leichteren Vermahlung u. der ungefährlicheren Lagerung gegenüber Roh- bezw. Trockenkohle besonders hervor. (Österr. Chem. Ztg. 28. 101—104. 110—113. 1923. Wien.)
FRANCKENSTEIN.

M. Doloh, *Über die Teergehalte der Kohlen von Österreich, Ungarn und Jugoslawien*. Vf. gibt eine umfangreiche Zusammenstellung der bekanntesten Kohlen-VV. hinsichtlich ihrer Teerausbeute. (Petroleum 20. 7—13. Wien. Techn. Hochschule.)
FRANCKENSTEIN.

Franz Fischer, Hans Schrader und Carl Zerbe, *Versuche zur unmittelbaren Verwertung des Urteers auf thermischem Wege*. Vf. versuchten durch therm. Zers. des Urteers eine Trennung der Phenole von den KW-stoffen zu erreichen. Die Verss. wurden im verzinnten Fe-Rohr in Abwesenheit von H mit Urteerfraktionen 200—250° u. 250—300°, sowie den entsprechenden Phenol- u. KW-stofffraktionen bei 500, 600, 700 u. 750° ausgeführt. 800° erwies sich als die günstigste Temp. Bei 500° war die Gasb. nur gering, bei 700 u. noch mehr bei 750° trat im Gegensatz zu den früheren Verss. in Ggw. von H (FISCHER, SCHRADER u. MEYER, Ges. Abh. zur Kenntnis d. Kohle 5. 413; C. 1922. IV. 1039) sowohl bei den Phenolen als auch bei den KW-stoffen C-Abscheidung ein. Phenole u. KW-stoffe zersetzten sich jedoch in annähernd gleichem Maße. Die KW-stoffe lieferten bei weitem mehr Gas als die Phenole, für die Urteerfraktionen wurden dazwischen liegende Werte erhalten. Die im Rk.-Gas vorhandenen ungesätt. KW-stoffe erreichten bei der Zers. der Urteerfraktionen prozentual ihren Höchstbetrag, der etwa doppelt so groß wie bei den KW-stoffen u. 5—8mal so groß wie bei den Phenolen war. Die Zers. des Urteers im ganzen erfolgt daher anders, als wenn man die einzelnen Komponenten für sich erhitzt. Unter den Zers.-Prodd. der Verss. bei 700 u. 750° wurden reichliche Mengen *Naphthalin* aufgefunden, u. zwar mehr bei den KW-stoffen als bei den Phenolen. Die B. desselben führen Vf. auf in beiden Verb.-Gruppen des Urteers vorhandene Naphthalinderivv. zurück. Durch die in Abwesenheit von H vorgenommenen Zers.-Verss. war der Sn-Belag des Rohres so angegriffen worden, daß er für nachfolgende Verss. in Ggw. von H seine schützende Wirkg. verloren hatte. (Ges. Abh. zur Kenntnis d. Kohle 6. 145—53. 1921. Mülheim-Ruhr, Kaiser-WILHELM Inst. f. Kohlenforsch. Sep. v. Vf.)
TROPSCHE.

Franz Fischer, Hans Schrader und Carl Zerbe, *Über die thermische Behandlung aromatischer Verbindungen. III. Reduktion von Kresolen und Urteerphenolen*. (II. vgl. FISCHER, SCHRADER u. MEYER, Ges. Abh. zur Kenntnis d. Kohle 5. 413; C. 1922. IV. 1039.) Vf. haben weitere Verss. in einer verbesserten Apparatur ausgeführt. Das 1,3 m lange, innen verzinnte Fe-Rohr, das zur Verhütung von Oxydation außen mit Al-Bronze überzogen war, wurde in einem Verbrennungsofen erhitzt u. die Temp. mit einem WANNER-Pyrometer gemessen. Den abziehenden Gasen wurde das Bzl. durch akt. Kohle entzogen. — Verss. mit Kresolen (das techn. Gemisch bezw. reines m-Kresol) bei 720—730° ergaben bei Anwendung der 3,5—8fachen theor. Menge H eine Bzl.-Ausbeute von 95—98% der Theorie. Mit weniger H, bis zu 1 Mol. auf 1 Mol. Kresol, wurde eine entsprechende Abnahme der Red. festgestellt. Die Ausbeute an Bzl. aus der überhaupt reduzierten Phenolmenge blieb dagegen gut. — Als günstigste Versuchstemp. ergab sich bei Braunkohlenteercreosot 750—775°; es wurden dabei aus 100 g Creosot 58 g Bzl. erhalten gegen 23 g bei 720—730°. — Vom Steinkohlenurteer ergaben Fraktion 200—250° (52% Phenole) bei 750° 44% von der angewandten Menge an Bzl., Fraktion 250—300° (40% Phenole) 34% Bzl. Aus Urteerphenolen, Fraktion 200—250°, wurden 65%, aus Fraktion 250—300° 13% Bzl. erhalten, außerdem trat *Naphthalin* auf, so daß in den höheren Urteerphenolfractionen *Naphtholhomologe* vorhanden sein müssen. — Verss. durch Verwendung von H-freien Red.-Mitteln, wie CO, die Abspaltung der Methylgruppen zu vermeiden, ergaben beim

m-Kresol kein Toluol, sondern 45% der Theorie Bzl. neben geringer C-Abscheidung. Auch ein Gemisch von CO u. H₂O-Dampf ergab kein wesentlich besseres Resultat, da der Umsatz zwischen CO u. H₂O im verzinnten Fe-Rohr nur sehr träge erfolgt. Auch bei Verwendung eines Gemenges von H u. CH₄ ließ sich die Abspaltung der CH₃-Gruppe nicht vermeiden. Die Abspaltung der CH₃-Gruppe unter gleichzeitiger Erhaltung der Phenolgruppe wurde durch ein Gemisch von H u. H₂O-Dampf versucht. Es wurde in der Hauptsache Bzl. erhalten, während Carbonsäure, die nach früheren Verss. zu erwarten war (FISCHER, SCHRADER u. MEYER, Ges. Abh. zur Kenntnis d. Kohle 5. 417; C 1922. IV. 1039), nicht beobachtet werden konnte. — Weitere Verss. der Red. von m-Kresol durch H in innen aluminieren Fe-Rohren ergaben beim 1. Vers. gute Ausbeuten an Bzl., bei Wiederholung des Vers. trat jedoch wegen B. von nicht durch H reduzierbarem Al₂O₃ C-Abscheidung sowie beträchtliches Sinken der Bzl.-Ausbeute ein. Auch bei Verwendung von Ni-Rohren bildeten sich reichliche Mengen Ruß. — Durch Vergrößerung der verzinnten Oberfläche des Rohres von 0,7 auf 1,3 qm durch verzinnte Fe-Drehspäne konnte die durchgesetzte Kresolmenge bei einer Bzl.-Ausbeute von 95% gegen frühere Verss. um $\frac{1}{5}$ vermehrt werden. (Ges. Abh. zur Kenntnis d. Kohle 6. 128—44. 1921. Mülheim-Ruhr, Kaiser WILHELM-Inst. f. Kohlenforsch. Sep. v. Vf.) TROPSCH.

Hans Schrader, *Hydrierung von Braunkohlen durch Kohlenoxyd in Gegenwart von Ammoniak und Pyridin*. Die Hydrierung von Braunkohle (Unionbriketts) durch CO u. W. in Ggw. von NH₃ bzw. Pyridin zur Erhöhung der Beständigkeit der intermediär gebildeten Ameisensäure ergab gegenüber früheren Verss. ohne Zusatz dieser Stoffe (Ges. Abh. zur Kenntnis d. Kohle 5. 503; C. 1922. IV. 1039) keine größere Ausbeute an in Ä. l. Hydrierungsprodd. (Ges. Abh. zur Kenntnis d. Kohle 6. 188—90. 1921. Mülheim-Ruhr, Kaiser WILHELM-Inst. f. Kohlenforsch. Sep. v. Vf.) TROPSCH.

St. Landa, *Über die bituminösen Cyprisschiefer in Böhmen*. In dem Braunkohlenbecken von Falkenau-Karlsbad u. Eger findet man Lager von Cyprisschiefer von beträchtlicher Ausdehnung u. Mächtigkeit. Der ursprüngl. H₂O-Gehalt beträgt 25—30%, nach dem Trocknen an der Luft 4—5%. Der Aschegehalt der bei 140° getrockneten Proben schwankt zwischen 67 u. 96%. Eine Unters. ergab für das Rohmaterial folgende Zahlen: Verbrennungswärme 718 WE, Heizwert 478 WE, Stickstoffgehalt 0,19%, Ölausbeute 3,00%, Gas aus 100 g 4,30 l. Demnach erscheint die Verschmelzung des Schiefers zweifelhaft. Vielleicht läßt sich das Material für keram. Zwecke verwenden. (Petroleum 19. 501. 1923. Prag.) FCKST.

Ralph H. Mo Kee und E. E. Lyder, *Versuchsapparat für Ölschiefer-Zersetzung*. Es wird eine liegende eiserne gasgeheizte Retorte zum Zers. von Ölschiefer beschrieben. (Chem. Metallurg. Engineering 25. 1100—1101. 1923.) KANTOROWICZ.

Ewald Pyhälä, *Zur Genesis des Erdöls*. Zwecks Nachweises, daß unter den in der Natur bei vulkan. Tätigkeit auftretenden Bedingungen, wie W.-Dampf, Einfluß von H, Temp., Druck usw., hochviscose Schmieröle u. andere zähfl. KW-stoffe gebildet werden können, hat Vf. eine Reihe Laboratoriums- u. Betriebsverss. angestellt. So erhielt er bei der pyrogenen Zers. von Bakuer Erdöl zwecks Herst. von Bzl. bzw. Toluol einen wss. Rückstand, welcher leichtflüssige ungesätt. KW-stoffe in Form von Emulsionen enthielt. Diese ergaben nach Konz. mit überhitztem W.-Dampf die in der Tabelle angegebenen Resultate.

Hieraus geht hervor, daß die Entstehung der in den Erdölen enthaltenen organ. Körper u. somit des Erdöls selbst auf Grund der Carbidtheorie nach MOISSAN wohl zu erklären ist. Die meisten Erdöle sind als opt.-akt. zu bezeichnen, es gibt aber auch opt.-inakt. Man schrieb dem Cholesterin die Eigenschaften als Träger der opt. Aktivität zu. Diese Cholesterintheorie erwies sich jedoch nach NEUBERG als falsch. Die Ggw. von opt.-akt. äth. Ölen pflanzlichen Ursprungs ist nach Ansicht

	Emulsionsrückstand nach Rohbenzol			Emulsionsrückstand nach Rohtoluol		
	%	spez. Gew. bei 18,5°	Fließpunkt	%	spez. Gew. bei 18,5°	Fließpunkt
Leichte u. Solaröl entspr. Destillate	27,1	0,8802—0,9017	—	47,4	0,8842—0,9045	114°
Spindelöl entspr. Destillate	21,1	0,9100—0,9280	—	16,8	0,9216	126°
Maschinenöl „ „	12,3	0,9479	180°	8,2	0,9619	180°
Cylinderöl „ „	14,1	0,9600	225°	—	—	—
Rückstand, kolophoniumartiges Harz	20,7	—	—	20,7	—	—
W., SO ₂ u. Verluste	14,8	—	—	15,6	—	—

des Vfs. so zu erklären, daß das Erdöl in Lagerstätten eingedrungen ist, welche Pflanzenreste enthielten, u. aus diesen die Wachse u. Harze aufgenommen hat. Das nicht opt.-akt. Verh. wird dadurch erklärt, daß das Erdöl in Erdschichten eingewandert ist, welche frei von irgend welchen organ. Resten waren. Auch ist die Inaktivität von Erdöl auf Racemisation zurückzuführen. Es fällt damit die Theorie der Entstehung von Erdölen aus animal. bezw. vegetabil. Materialien nach ENGLER-HÖFER zusammen u. kann man den anorgan. Ursprung des Erdöls als sicher annehmen. (Petroleum 19. 495—99. 535—39. 1923. Helsingfors.) FRANCKENSTEIN.

Fred Denig, *Die pyrogene Zersetzung einiger Kohlenwasserstoffe*. Die Dampfdrucke von Hexan, Gasolin, Leuchtöl, Vaseline wurden in einer Stahlbombe von ca. 2 l Inhalt bestimmt, dgl. die Voll. der bei Druckerhitzung gebildeten Gase u. deren Zus., sowie die Siedegrenzen der Fl. u. deren Gehalt an unges. u. an arom. KW. Die Dampfdruckkurven von Gasolin, Leuchtöl, Vaseline verlaufen entsprechend der Zers. nicht geradlinig. Anknüpfend an die von IPATIEW beobachtete Druckpolymerisation von C₂H₄ bei 350—400° zu Hexan, Heptan, Octan, höheren Olefinen u. Cycloparaffinen wurde aus Verss. an Leuchtöl gefolgert, daß die gasförmigen Olefine bei wachsendem Druck stärker zu gasolinartigen fl. Verbb. polymerisiert werden. (Chem. Metallurg. Engineering 25. 751—53. 1923.) KANTOROWICZ.

A. Moll, *Holzkonservierung bei Telegraphenstangen*. Die Verwendung der Teeröle, der Salzgemische mit der Basis HgCl₂ u. der Salzgemische mit der Grundlage NaF u. Dinitrophenolverbb. wird besprochen. (Kunststoffe 13. 97—99. 1923.) SÜ.

E. C. Craven, *Freier Schwefel in Motorbrennölen*. Ein einfaches Verf. zur Best. des freien S darin gibt ORMANDY (J. Inst. Pet. Tech. 9. 133—39) an. Danach schüttelt man einen gemessenen Raumteil des Öles mit Hg, bis sämtlicher S in HgS übergeführt ist, von dem man abdestilliert, zu Sulfat oxydiert u. wie üblich bestimmt. Danach enthält gewöhnliches Petroleum bis zu 6 mg freien S in 100 ccm. Bzll. engl. Darst. unterscheiden sich darin sehr vorteilhaft von Bzll. fremder Herkunft. A. als Betriebsstoff ist prakt. frei von S. (Chemistry and Ind. 42. 577. 1923.) RÜHLE.

Dumanois, *Über die Verwertung eines Gemisches aus Alkohol und Leuchtpetroleum (pétrole lampant) mit hohem Gehalte an Alkohol*. Als günstigste Mischung für den Betrieb von Kraftwagen hat sich ein Gemisch aus 70% A. u. 30% Leuchtpetroleum gezeigt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1449—50. 1923.) RÜHLE.

A. Reihl, *Neuere Arbeiten über Wärmewirtschaft*. Eine Zusammenstellung der in letzter Zeit veröffentlichten Arbeiten, die sich mit der Verbesserung der Wärmewirtschaft in Gasanstalten befassen. (Wasser u. Gas. 14. 109—16. 1923. Königsberg i. Pr.) NEIDHARDT.

Hoh. Doevenspeck, *Feuerungstechnik und Mikrophysik*. Es werden verschiedene Behauptungen, die sich in neueren Besprechungen der Atomtheorie u. ihre An-

wendung auf den Feuerungsvorgang finden, als irrig zurückgewiesen. (Die Wärme 48. 529—32. 1923 Berlin.)

NEIDHARDT.

H. Kalinowski, *Praktische Erfahrungen mit S-Tetralin*. Das S-Tetralin hatte sich auf einer längeren Fahrt von ca. 2000 km gegenüber *Dapolin* sehr gut bewährt. Klopfen des Motors war bei Zusatz von 20% Tetralin selbst bei geringster Tourenzahl nicht zu bemerken. Die Verwendung von Tetralin ist in der Hauptsache eine Vergaserfrage. (Auto-Technik 12. 19—20. 1923. Frankfurt a. M.) FRKSTEIN.

D. J. W. Kreulen, *Über das Mischen der Kohlen bei der Bestimmung der flüchtigen Bestandteile*. Bei Kohlen, die die Erscheinung des „Funkensprühens“ zeigen, kann man zur Best. der flüchtigen Stoffe (vgl. Chem. Weekblad 20. 225; C. 1923. IV. 171) mit einer Backkohle bekannter Zus. mischen u. das Ergebnis nach der Mischungsregel umrechnen. Bei Anwendung nicht trockener Kohle ergeben sich leicht Abweichungen. Aus dem bei den Verss. erhaltenen Koks läßt sich nicht ohne weiteres auf die Koksbeschaffenheit im Betriebe schließen; doch neigt das äußere Aussehen des erhaltenen Kokes am meisten nach der zugesetzten geringbackenden Kohle hin u. kann bisweilen sogar noch schlechter sein. (Chem. Weekblad 20. 677—78. 1923. Rotterdam.)

GROSFELD.

K. Bunte, *Entzündungstemperatur und Reaktionsfähigkeit von Verkokungsprodukten*. Zwecks Best. der Reaktionsfähigkeit hat Vf. eine Methode vorgeschlagen, die darin besteht, daß Koks von bestimmter Korngröße in einem Luftstrom von bestimmter Geschwindigkeit erhitzt u. der Punkt der Temp. beobachtet wird, bei welchem sie plötzlich ansteigt. Die Entzündungstemp. ist neben dem Gasgehalt im wesentlichen von der Struktur abhängig, u. diese wieder von den Bedingungen, unter denen die Verkokung selbst vorgenommen wird. (Brennstoffchemie 4. 167—68. 1923. Karlsruhe.)

FRANCKENSTEIN.

H. Arnold, *Über die Bestimmung der aromatischen und ungesättigten Anteile im Urteer*. Die sauren Anteile des Urteers d. h. Phenole u. Carbonsäuren pflegt man wie bei gewöhnlichem Teer mittels Alkali auszuschütteln. Die Best. der arom. u. ungesätt. Verbb. wurde mit *Dimethylsulfat* u. *Quecksilberacetat* andererseits vorgenommen, da das Verf. nach EDELEANU mit fl. SO₂ u. die *Formolitrk.* nach NASTJUKOW nicht anwendbar sind. Vf. hat die Ergebnisse in einer Tabelle zusammengestellt, woraus zu ersehen ist, daß die arom. Verbb. in den Fraktionen mit steigenden Kpp. ansteigen, während die ungesätt. Verbb. in den Fraktionen über 250° stark abfallen. Die Unterss. ergaben ferner, daß das Verf. zur Entfernung der niedrigsd. Bznn. mittels akt. Kohle dem mit Waschöl überlegen ist. (Ztschr. f. angew. Ch. 36. 266—67. 1923. Mülheim [Ruhr]-Saarn.)

FRANCKENSTEIN.

Hans Tropsch, *Über die Entwässerung von Braunkohlengeneratorsteeren durch Filtration*. Vf. weist darauf hin, daß die Entwässerung durch Filtration u. nachheriges Absitzenlassen in sich nichts Neues birgt, da GATTERMANN diese Methode (Praxis d. organ. Chemikers) ausführlich erwähnt. Der Zusatz von Emulsion zerstörenden Stoffen, wie Fullererde, wird in der Technik bereits angewandt u. ist Gegenstand eines Patentes (C. 1921. IV. 674). (Ztschr. f. angew. Ch. 36. 277. 1923. Mülheim-Ruhr.)

FRANCKENSTEIN.

Leopold Singer, *Über Neuerungen auf dem Gebiete der Mineralölanalyse und Mineralölindustrie, sowie Ölschieferuntersuchung und Verarbeitung in den Jahren 1920 und 1921*. (Fortsetzung von Petroleum 19. 571; C. 1923. IV. 1035.) Vf. macht Mitteilungen über neue Untersuchungsmethoden, neue Ölgebiete, Schmieröle, Bzn. u. Petroleum. (Petroleum 19. 882—85. 1002—5. 1038—41. 1069—72. 1110 bis 1112. 1170—73. 1208—10. 1243—47. 1278—85. 1923. 20. 15—20. 51—56. Wien.)

FRANCKENSTEIN.

Albin Kiesevalter, Frankfurt a. M., *Einbinden von malmiger Braunkohle usw.* Dem einzubindenden Gut (Braunkohlenpulver, Steinkohlenfein, Koks-

staub) wird eine Mischung von feuerfestem Ton, gebranntem Kalk u. gebranntem Baryt in möglichst kleinen Mengen unter Zugabe von MgCl₂ in kleinster Menge zugesetzt, worauf die so erhaltene M. nach der Formgebung in bekannter Weise der Erhärtung überlassen wird. — Die betreffenden Bindemittel geben mit den im Brikettiergut enthaltenen organ. Bestandteilen Verbb., welche die Briketts steinhart u. versandfähig machen, ohne deren Brennbarkeit zu beeinflussen. (D. R. P. 387144 Kl. 10b vom 29/12. 1921, ausg. 21/12. 1923.) OELKER.

Arthur Riedel, Kössern, Amtsh. Grimma, Sa., *Dauerbetrieb von Generatoren zur Erhöhung des Heizwerts des Gases*, gek. durch die Einführung von Wasserstaub in so fein zerteiltem Zustande, daß unter gleichzeitiger entsprechender Verringerung des Gehaltes an CO₂, CO u. H₂ der CH₄-Gehalt über 5% steigt. — Das Verf. bietet den Vorteil, daß der Generator völlig unabhängig von einer Dampfkesselanlage wirkt, daß die Ausbeute an NH₃ sehr günstig ist u. das Gas einen hohen Calorienwert besitzt. (D. R. P. 302840 Kl. 24e vom 14/12. 1915, ausg. 16/9. 1922.) KÜHLING.

Erich W. Stürmer, Aschersleben, *Schoel- und Entgasungsretorte mit zonenweiser Gasabführung*, gek. durch den Retortenraum u. die Heizzüge im wesentlichen wagerecht durchquerende Kanäle mit nach unten gerichteten Öffnungen, welche die Destillate aus einer zwischen dem heißesten, der Retortenwand anliegenden Teil u. dem kühleren Kern der Beschickung liegenden Zone aufnehmen. — Gegenüber den bekannten Einrichtungen werden bessere Ausbeuten an Tieftemperaturteer u. NH₃ u. es wird Gas mit höherem Gehalt an schweren KW-stoffen erhalten. (D. R. P. 385873 Kl. 10a vom 19/5. 1922, ausg. 12/12. 1923.) KÜHLING.

Ernst Cotel, Kropfack-Eisenwerk, Tschechoslowakei, *Gaserzeuger mit umlaufendem Schacht*, dad. gek., daß der zwischen einem festen Schachtteil u. einem feststehenden Aschenteller eingeschaltete drehbare Teil ellipt. Grundriß hat. — Die ellipt. Ausb. des Grundrisses verursacht eine unterbrochene Bewegung u. dadurch eine Lockerung der gesamten Kohlen u. der Aschenschlacke. (D. R. P. 384508 Kl. 24e vom 4/6. 1922, ausg. 19/11. 1923.) KÜHLING.

Barrett Company, New York, *Verkokung von Steinkohlenteerpech u. dgl.*, 1. dad. gek., daß das Steinkohlenteerpech in einem Bienenkorbförmigen verkocht wird. — 2. dad. gek., daß bis zum Einsetzen der Verkokung an der Oberfläche der Beschickung die Temp. unter 760° gehalten u. dann allmählich auf 1200° gesteigert wird. — Es wird ein druckfester Koks gewonnen, der nahezu frei von Schwefel u. Asche ist. (D. R. P. 386741 Kl. 10a vom 8/9. 1922, ausg. 15/12. 1923.) KÜHLING.

Kohlenscheidungs-Gesellschaft m. b. H., Nürnberg, *Trockenes Löschen von Koks* mittels im Kreislauf umtriebener Kühlgase in Behältern mit einfachen Verschlüssen für die Beschickungs- u. die Entleerungsvorr., 1. dad. gek., daß der Kühlgasstrom im Behälter bei dem absatzweisen Auffüllen u. Ziehen von Koks aufrecht erhalten wird mit der Maßgabe, daß jeweils nur die Beschickungs- oder nur die Entleerungsöffnung frei gemacht wird. — 2. Kühlbehälter zur Ausübung des Verf. nach Anspruch 1, dad. gek., daß die Verschlüsse zwangsläufig so verbunden sind, daß der zu öffnende Verschuß nur nach voraufgehender Sperrung des geschlossenen zu haltenden Verschlusses gehandhabt werden kann. — Durch die Vermeidung der Unterbrechung des Gasumlaufes wird gegenüber den bekannten Verff. eine wesentliche Vereinfachung des Betriebes erzielt. (D. R. P. 386740 Kl. 10a vom 18/7. 1922, ausg. 15/12. 1923.) KÜHLING.

Chemische Fabrik Kalk, G. m. b. H., Hermann Oehme u. Hans Dott, Köln-Kalk, *Entwässerung von Generatorsteer*, dad. gek., daß man den auf geeignete Temp. erwärmten Generatorsteer mit festem CaCl₂ in innige Berührung bringt. — Gegenüber den bekannten Verff. wird der Vorteil der Vermeidung der B. von Säureharz bezw. der Möglichkeit erzielt, die Entwässerung mittels geringer Mengen des

verwendeten Stoffes durchzuführen. (D. R. P. 384634 Kl. 12r vom 12/4. 1921, ausg. 5/11. 1923.) KÜHLING.

Friedrich Goldschmidt, Essen-Altenessen, und **Adolf Ott**, Recklinghausen, *Verfahren zum unmittelbaren Kühlen von Öl*, insbesondere Waschöl, mittels W., 1. dad. gek., daß Öl u. W. in einem stehenden Behälter ohne Anwendung einer Füllung zweckmäßig unter Anwendung von Düsen fein verteilt in senkrechter Richtung im Gegenstrom durcheinander geleitet werden. — 2. Vorr. zur Ausführung des Verf. nach Anspruch 1, dad. gek., daß ein stehender Behälter ohne Füllung sowohl im oberen wie im unteren Teil mit einer großen Zahl auf dem Querschnitt des Behälters verteilten, nach oben bzw. unten gerichteten Zuführungsdüsen versehen ist. — Es wird mit einer Vorr. von verhältnismäßig geringer Größe eine außerordentlich gute Kühlwrg. erreicht. (D. R. P. 383674 Kl. 12r vom 16/7. 1921, ausg. 8/11. 1923.) KÜHLING.

Laube & Menzen, Bochum, *Apparat zur Aufbereitung harzhaltiger Abfallöle*, gek. durch ein zwischen dem Waschbehälter u. der Destillationsblase eingeschaltetes, mit einer Dampfschlange versehenes Scheidungsgefäß. — Die Zersetzungen, welche bei bekannten, dem gleichen Zweck dienenden Vorr. infolge der in dem harzhaltigen Öl vorhandenen Säurespuren eintreten, werden vermieden. (D. R. P. 385644 Kl. 12r vom 30/7. 1922, ausg. 5/12. 1923.) KÜHLING.

Ernst Schmiedt, Frankfurt a. M., *Vorrichtung zur trocknen Reinigung von Brenngasen*, dad. gek., daß vor die eigentliche Trockenreinigeranlage, bzw. jeden der Reiniger ein heizbarer, zweckmäßig zugleich die Wasserdampf- sowie Luftbeimischung gestattender Gasdurchgangskasten o. dgl. geschaltet ist. — Es werden die durch Aufstellung der Anlage im Freien, besonders im Winter, entstehenden Abkühlungsverluste ausgeglichen. (D. R. P. 365098 Kl. 26d vom 18/12. 1918, ausg. 9/11. 1923.) OELKER.

Hermann Stelling jun., Hannover, *Herstellung von porösen Isolierkörpern aus Torf*, dad. gek., daß man trockenen, fein zerkleinerten, faserigen Moostorf mittels frisch gewonnenen nassen Rohmoores (Torf) unter Wasserzusatz zu einer breiigen M. innig durchmischt, die Mischung einem leichten Preßdruck zwecks Formung u. teilweiser Wasserentziehung aussetzt u. dann die noch feuchten Formlinge trocknet. — Die Erzeugnisse können infolge ihrer geringen D. vielseitige Anwendung finden. (D. R. P. 386376 Kl. 80b vom 21/11. 1919, ausg. 8/12. 1923.) RÜHLING.

G. Gane, Bukarest, *Spalten von Kohlenwasserstoffen*. (E. P. 206121 vom 14/9. 1923, Auszug veröff. 19/12. 1923. Prior. 26/10. 1922. — C. 1923. IV. 967.) FR.

Power Specialty Company, V. St. A. *Destillieren von Petroleum*. Die aus der Destillierblase entweichenden Dämpfe werden zum Abscheiden der fl. Bestandteile durch eine Kolonne und von dort durch eine Reihe von Luftkühlern geleitet; die Temp. der Luftkühler wird so geregelt, daß zunächst die leicht kondensierbaren und dann die schwerer kondensierbaren Anteile kondensiert werden. Die zum Kühlen benutzte Luft wird in die Feuerung geleitet. Die abgeschiedenen Destillate werden in Wärmeaustauschapparaten zum Erwärmen des zur Dest. bestimmten Rohöls verwendet. (F. P. 559667 vom 11/12. 1922, ausg. 19/9. 1923. E. P. 206029 vom 23/11. 1922, ausg. 22/11. 1923.) FRANZ.

Power Specialty Company, V. St. A. *Verfahren und Vorrichtung zum Reinigen von Petroleum*. Das in einem aus Röhren bestehenden Erhitzer erhitzte Petroleum wird mit den gebildeten Gasen in das in einem Behälter befindliche Petroleum geleitet. Die gebildeten Dämpfe werden vom oberen Teil des Behälters abgeleitet. Die Röhren des Erhitzers werden gegen die direkte Einw. der Feuerungsgase geschützt. Die Feuerungsgase werden von dem Erhitzer unter den Behälter geleitet. Der Erhitzer kann mit einer Öffnung zum Einleiten von Wasserdampf versehen werden. Das gereinigte Petroleum wird durch eine am Boden des Be-

hälters befindliche Öffnung abgelassen. (F. P. 559668 vom 11/12. 1922, ausg. 19/9. 1923. E. P. 207041 vom 23/11. 1922, ausg. 13/12. 1923.) FRANZ.

Frederic George Percy Bemfry, Sunbury-on-Thames, *Reinigen der durch Spalten gewonnenen leichten Kohlenwasserstoffe*. Man leitet die aus dem Spaltrohr entweichenden Dämpfe mit oder ohne Zusatz von H₂ oder H₂-haltigen Gasen über aktive Kohle aus Kokosnußschalen bei 100–250°. Die Dämpfe können vorher mittels eines Dephlegmators von den über 200° sd. Anteilen befreit werden. Oder man kondensiert die Dämpfe vollständig und destilliert die unter 200° sd. Anteile über aktive Kohle. (E. P. 205868 vom 22/7. 1922, ausg. 22/11. 1923.) FRANZ.

Franz Fischer, Mülheim, Ruhr, *Verfahren zur Entfernung der sauren Bestandteile aus Teeren, Teer- oder Mineralölen oder Pechen* durch Erhitzen mit W. unter Druck, 1. dad. gek., daß das W. nach der Aufnahme der sauren Bestandteile getrennt vom Teer, Öl oder Pech abgekühlt wird. — 2. dad. gek., daß statt des W. wss. Lsgg. von die Löslichkeit der Phenole in W. erhöhenden oder säurebindenden Stoffen oder Neutralsalzen benutzt werden. — Das Verf. bietet den Vorteil, daß als Trennungsmittel lediglich W. dient, u. daß die Phenole sofort als solche gewonnen werden können. Z. B. wird eine Urteerfraktion aus Gasflammkohle, Kp. 200–250°, mit 52% Phenolen, mit der doppelten Menge W. auf 200–250° in einem stählernen Autoklaven unter Rühren erhitzt. Nach Trennung in eine ölige u. wss. Schicht wird die letztere durch ein am unteren Ende des Autoklaven befindliches, mit W. gekühltes Ventil mit vorgeschaltetem Druckkühler abgelassen. Aus der zunächst milchig werdenden Schicht scheiden sich die Phenole tropfenförmig ab. Sie bestehen aus Kresolen, Xylenolen u. noch höheren Homologen unbekannter Zus., 1. in Alkali, unl. auch in sd. W., Kp. 200–300°. An Stelle des W. kann man auch die gleichen Mengen einer 1%ig. Glycerin- oder NaCl- oder Na₂CO₃-Lsg. zur Phenolabscheidung benutzen. Das Verf. läßt sich nicht nur bei Teeren oder Pechen, sondern auch bei saure Bestandteile enthaltenden Schiefer- u. Erdölen anwenden. (D. R. P. 375716 Kl. 12q vom 13/12. 1921, ausf. 16/5. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

Dubois & Kaufmann Chemische Fabrik, Rheinau b. Mannheim, *Ersatz für Schmieröle, Schmiermittel, konsistente Fette, Rostschutzmittel o. dgl.*, dad. gek., daß man die nach Pat. 372664 (C. 1923. IV. 600) durch Einw. von Chlorschwefel auf aromat. KW-stoffe gebildeten Prodd. für sich oder durch Lösen in Teerölen oder anderen Ölen als Schmiermittel verwendet. (D. R. P. 386563 Kl. 23c vom 22/5. 1917, ausg. 13/12. 1923.) OELKER.

Arti-Akt.-Ges. vorm. Farbwerk Emil Jansen & Co., Barmen, *Beizen von Nadelhölzern* mit harzreichen Stellen, harten Wirbelstellen oder schwammigen u. filzigen Stellen, dad. gek., daß das mit einer bekannten Weichholzvorbeize grundierte Nadelholz mit einer bekannten Weichholznachbeize übersetzt wird, die mit einer entsprechenden Menge einer ebenfalls bekannten Wasserwachbeize vermischt ist. — Es werden gleichmäßige Beizen erhalten, während gemäß den bekannten Verf. Nadelhölzer der bezeichneten Art fleckige Beizen liefern. (D. R. P. 386119 Kl. 75c vom 27/10. 1922, ausg. 4/12. 1923.) KÜHLING.

XXI. Leder; Gerbstoffe.

K. H. Gustavson, *Einige Fragen der Chromgerbung im Lichte der Wernerschen Theorie*. Vf. erörtert, zum Teil auf Grund eigener Verss., unter Heranziehung der Theorie von WERNER einige theoret. u. prakt. wichtige Fragen der Chromgerbung. Die gerbenden Eigenschaften eines Gerbstoffes können als eine Funktion ihres Dispersitätsgrades oder ihrer Neigung zur Komplexbildung angesehen werden, wobei letzterer Umstand bei der Chromgerbung, der Dispersitätsgrad bei der pflanzlichen Gerbung die Hauptrolle spielt. Außerdem haben gerbende Chromverbb. die

Fähigkeit, unter B. von Cr-Kationen zu ionisieren, Säurehydrolyse zu erleiden u. durch Kondensation oder Polymerisation in semikolloide oder kolloide Prodd. überzugehen. Die Cr-Verbb. sind gerberisch bedeutend wirksamer als die Al- u. Fe-Verbb., weil sie eine bedeutend stärkere Neigung zur Komplexbildung besitzen. Letztere erfolgt jedoch nur bei den bas. Cr-Verbb. in genügendem Maße, so daß CrCl_3 u. $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ nur eine geringe Gerbfähigkeit besitzen. Die grünen Cr-Verbb. haben eine stärkere Gerbwrg. als die violetten, weil erstere in höherem Maße Komplexverbb. bilden als letztere. Neutralsalze üben, was schon früher von anderer Seite festgestellt wurde, einen mehr oder weniger starken Einfluß auf die Fällbarkeit durch Alkali u. auf die Cr-Adsorption aus. Vf. fand bei Zusatz von Na_2SO_4 , K_2SO_4 , NaCl , CH_3COONa , HCOONa , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ zu CrCl_3 -Lsg. verschiedener Konz., daß die Fällungszahl, besonders durch Alkalisulfat erniedrigt, die Cr-Adsorption dagegen meist erhöht wird. Die besonders starke Wrg. eines Zusatzes von Alkalisulfat wird dadurch erklärt, daß unter besonderen Bedingungen das CrCl_3 in $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ umgewandelt oder B. eines Doppelsalzes der H_2SO_4 u. HCl stattfindet:

$[\text{Cr}(\text{OH}_3)_4]^{Cl_2}(\text{SO}_4)_2$, $[\text{Cr}(\text{OH}_3)_6]$. Bei Zusatz von $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ zu CrCl_3 -Lsg. bildet sich ein entsprechendes Cr u. Al enthaltendes Doppelsalz: $[\text{Cr}(\text{OH}_3)_4]^{Cl_2}(\text{SO}_4)_2$, $[\text{Al}(\text{OH}_3)_6]$.

Durch CH_3COONa u. HCOONa wird nur bei geringem Zusatz die Cr-Adsorption erhöht, bei größerem Zusatz dagegen ein komplexes Cr-Salz ohne ionisierbares Cr gebildet, wodurch die Gerbwrg. verzögert u. gehemmt wird. Als prakt. Anwendung der Ergebnisse über den Einfluß der Neutralsalze auf die Fällungszahl führt Vf. an, daß im Beginn der Gerbung vorzugsweise eine Chrombrühe mit höherer Fällungszahl verwendet werden soll, da das Cr sich dann langsamer mit der Haut verbindet u. dabei den Narben angerbt. Die zurückbleibende Brühe, die eine geringere Basizität u. eine verhältnismäßig hohe Fällungszahl hat, wird prakt. durch Zugabe eines milden Alkalis bas. gemacht u. dadurch die Gerbung beschleunigt. Wenn die Gerbung mit einem bas. Chromchlorid begonnen u. die Basizität entsprechend der Acidität der Haut, der Art der Gerbung u. des zu erzeugenden Leders geregelt wird, so kann nach Angerbung des Narbens Na_2SO_4 hinzugefügt werden, wodurch eine Erniedrigung der Fällungszahl u. damit eine erhöhte Adsorption erzielt wird. Auch erhält dabei das mit bas. CrCl_3 gegerbte Leder durch teilweise Umwandlung der auf der Faser vorhandenen Cr-Verb. in Chromsulfat einen volleren Griff, als mit CrCl_3 allein. Wenn die Basizität der Cr-Brühe derart ist, daß bei Zusatz von Na_2SO_4 eine Fällung entsteht, so wird zweckmäßig $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ zugesetzt, wobei bei gleichzeitiger Verhinderung der Hydrolyse des $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ein volleres Leder erhalten wird. Bzgl. der ausführlichen theoret. Erörterungen über die Konst. u. Eigenschaften der Cr-Verbb. nach der Theorie von WERNER muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. 18. 568—93. 1923. Danvers [Mass.] WIDEN-Lord TANNING Co.) LAUFFM.

W. Moeller, *Die Chinongerbung*. III. (II. vgl. Collegium 1918. 210; C. 1918. II. 1103.) Vf. bringt, zum Teil auf Grund der Literatur, weiteres Beweismaterial dafür bei, daß letzten Endes die Chinongerbung eine Humingerbung ist u. daß man mit einer fertigen Huminsäurelsg. ebenso gut gerben kann wie mit einer frischen Chinonlsg., bei deren Anwendung sich das Humin bzw. die Huminsäure erst unmittelbar beim Anfallen des Chinons an die Haut bildet. Im Hinblick hierauf glaubt Vf., daß die kommenden Unterss. über das Wesen u. die Natur zahlreicher künstlicher u. natürlicher gerbenden Stoffe auf das Studium der einfachen Chinongerbung zurückgreifen müssen, um Aufklärung über das Wesen der gerbenden Prodd. einerseits u. über den Gerbvorgang andererseits geben zu können. Vf. stellt ferner auf Grund von Angaben von HUGUENEL u. von LIETZMANN („Die

Herstellung der Leder". Verlag THEOBALD GRIEBEN, Berlin, S. 236) über die Herst. künstlicher Gerbstoffe fest, daß die Synthese künstlicher Gerbstoffe durch einfache Kondensation ohne Zuhilfenahme von HCOH schon vor 70 Jahren von HUGUENEL angegeben wurde, u. daß daher vielen der in der neuzeitlichen Patentliteratur vorkommenden sogen. Erfindungen von künstlichen Gerbstoffen mittels Sulfurierung gänzlich die Originalität mangelt. (Ztschr. f. Leder- u. Gerbereichemie 2. 297—312. 1923.)

LAUFFMANN.

Jerome Alexander, *Der Einfluß des Dispersionsgrades bei der Gerbung*. (Vgl. Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. 18. 400; C. 1923 IV. 755.) Erörterungen bei der dem Vortrag über das obige Thema folgenden Diskussion. (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. 18. 593—99. 1923.)

LAUFFMANN.

Röhm & Haas Co., *Weitere Beobachtungen zur Histologie der gebeizten Häute*. (Vgl. Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. 17. 542; C. 1923. II. 282.) Vf. machten, besonders mit Bezug auf die Veränderungen des Elastins, weitere mkr. Beobachtungen an Hautschnitten von einem Ziegenfell u. zwar nach zweitägigem Weichen in frischem W., das jeden Tag erneuert wurde, nach viertägigem Äschern in einem alten Kalkächer u. nachfolgendem achttägigen Äschern in einem frischen Kalkächer, nach obigem Äschern, nachfolgendem Enthaaren u. 20 Minuten Waschen in lauwarmem W., nach dem Beizen bei 38° in einer gebrauchten Oropombe, nach gleicher Beize u. darauffolgender frischer Oropombe über Nacht. Aus den Beobachtungen, die im Original an beigefügten Mikrophotogrammen gezeigt werden, wird geschlossen, daß ein alter Äscher durch seinen hohen Bakteriengehalt eine beträchtliche Wrkg. auf die elast. Fasern u. wahrscheinlich auch auf andere Bestandteile der Haut hat u. daß diese Wrkg. sich nach jeder weiteren Operation, sogar beim Auswaschen nach dem Enthaaren fortsetzt, daß demnach die Veränderung des Elastins nicht eine Funktion der Beizoperation allein, sondern in verschiedenem Maße aller vorbereitenden Arbeiten ist. (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. 18. 516—24. 1923.)

LAUFFMANN.

G. Powarnin, *Die wahre Durchgerbungszahl*. Die gegenwärtigen Verf. zur Best. der auswaschbaren Stoffe durch Auslaugen des Leders mit W. sind für diesen Zweck ungeeignet, da Phlobaphene, falls sie mit der Gerbstofflag. in das Leder eingeführt werden, durch W. nicht wieder herausgelöst werden können u. h. W. auf das Leder hydrolysierend wirkt. Wegen der Ungenauigkeit der Best. der mit W. auswaschbaren Stoffe wird auch die Menge der an Hautsubstanz gebundenen Gerbstoffs u. die Durchgerbungszahl nicht richtig gefunden. Vf. hat daher mit seinen Mitarbeitern ein Verf. zur Best. der auswaschbaren Stoffe im Leder ausgearbeitet, wobei organ. Lösungsm. Verwendung finden, die das Leder genügend auslaugen, aber nicht entgerben. Die empfohlene Arbeitsweise besteht darin, daß das entfettete Leder 4 Stdn. nacheinander mit CH₂OH u. mit A. ausgezogen wird, u. die in den Alkoholen l. Anteile der auswaschbaren Stoffe nach dem Abdestillieren der Alkohole durch Trocknen des Kolbenrückstandes bei 105—110° im CO₂-Strom, der dann durch einen Luftstrom verdrängt wird, bestimmt werden. Die Hülse mit dem ausgelaugten Lederrückstand wird über Nacht in ein Becherglas mit 40 ccm W. gelegt. Der wes., wenn nötig filtrierte Auszug wird in einer Schale abgedampft u. getrocknet u. ergibt zusammen mit den in den Alkoholen l. Stoffen die auswaschbaren Stoffe. Nach dem Veraschen der Rückstände u. Abzug der Asche werden die organ. auswaschbaren Stoffe erhalten. Bei Anwendung des obigen Verf. bei einer Anzahl mit verschiedenen pflanzlichen Gerbstoffen gegerbter Leder wurden folgende wesentliche Ergebnisse erhalten: 1. Die pflanzlichen Gerbstoffe setzen sich im Leder sowohl in chem. gebundener als auch in physikal. adsorbierter Form ab. 2. Eine Beziehung zwischen der Durchgerbungszahl u. den Rkk. der OH- u. COOH-Gruppen der Gerbstoffe ist nicht vorhanden. 3. Die Rendementzahl

u. die „Auswaschzahl“ (d. i. das Verhältnis der Menge der mit den Alkoholen u. mit W. auswaschbaren Stoffe zur Menge des gebundenen Gerbstoffs) ändern sich bei den verschiedenen Gerbmitteln ungefähr in gleicher Weise. 4. Die für die Faßgerbung geeignete Mimosenrinde gibt eine niedrige Durchgerbungszahl u. eine hohe „Beschwerungszahl“ (d. i. das Verhältnis der mit den Alkoholen u. mit W. auswaschbaren Stoffe zur Hautsubstanz). Dagegen gibt das für weiche Leder geeignetste Gerbmittel, die Weidenrinde, umgekehrt eine hohe Durchgerbungszahl u. eine mäßige Beschwerungszahl. 5. Mangrovenrinde gibt eine hohe Durchgerbungszahl u. eine mäßige Beschwerungszahl, Quebracho dagegen eine mäßige Durchgerbungszahl u. eine hohe Beschwerungszahl. 6. Tannin gerbt sehr schwach, u. seine auswaschbaren Stoffe lassen sich leicht mit W. entfernen. Das Tannin ist daher für die Faßgerbung nicht geeignet u. wird auch prakt. als Gerbmittel nicht verwendet. — Vf. betrachtet seine Versuchsergebnisse als Stütze für die von ihm u. von anderen Gerbereichemikern bevorzugte Gerbethorie, wonach ein Teil des Gerbstoffs physikalisch, vielleicht sogar mechan. in das Leder gebracht, ein anderer aber chem. von der Haut gebunden wird. Weitere Unterss. an verschiedenen Ledersorten des Handels (Fahleder, Juchte, Brandsohleder, Blankleder, Sohleder) führten zu dem Ergebnis, daß die Durchgerbungszahl für gutes weiches pflanzlich gegerbtes Leder mehr als 50 u. sogar 80, für Halbsohleder 35—50, für Sohleder 25—30 beträgt, die Beschwerungszahl für weiches Leder nicht höher als 25, für Halbsohleder 40—50, für Sohleder 80 ist. Auf Grund der Untersuchungsergebnisse schließt Vf., daß bei der Gerbung von hartem Unterleder die Hautsubstanz viel weniger vom Gerbmittel verändert wird, als bei der Gerbung von weichem Oberleder u. daß in ersterem Falle kolloide, in letzterem chem. Vorgänge die Hauptrolle spielen. Wenn mit FAHION der Vorgang der chem. Verb. des Gerbstoffs mit der Hautsubstanz als wahre Gerbung angesehen wird, so ist die pflanzliche Gerbung als eine kombinierte chem. Gerbung u. Pseudogerbung zu betrachten. Bei der Gerbung von hartem Unterleder findet hauptsächlich Pseudogerbung statt. Sie verlangt die Einführung von Kolloide fallenden Säuren, die Verwendung hochkolloider konz. Gerbstofflsg., die mechanische Imprägnierung des Leders mit hochkonz. Gerbstofflsg. u. dgl. Bei der Herst. von weichem Oberleder haben dagegen die entgegengesetzten Verff. eine große Bedeutung. (Collegium 1923. 222—28) LAUFFMANN.

Henry Field Smyth und Edwin Frederic Pike, Ein empfindliches neues Verfahren zur Desinfektion von Häuten und Fellen gegen Milzbrand. Es wurden Verss. ausgeführt über die desinfizierende Wrkg. von HCl, Cl₂, Br₂, J₂, COCl₂, CCl₄, Trichloräthylen, SO₂ u. NH₃ auf Milzbrandkeime. Es ergab sich dabei, daß von diesen Mitteln nur J₂ eine genügende u. sichere desinfizierende Wrkg. hat, u. daß dieses ohne die geringste schädigende Wrkg. auf die Haut angewendet werden kann u. zwar entweder in Dampfform oder gel. in W. bei Ggw. von KJ (1% Jod, 2% KJ) oder in CCl₄, dem zur Verbilligung leichte KW-stoffe zugemischt werden können. Von der wss. Jodlsg. hatte eine 1%ig., bei Anwendung von Bewegung schon eine 0,5%ig. Lsg. eine genügende Wrkg., wenn 1 Teil Haut mit 9 Teilen der Jodlsg. mindestens 2 Stdn. behandelt wurde. Nach der Behandlung mit Joddampf oder Jodlsg. werden die Häute für kurze Zeit in eine Thiosulfatlsg. gebracht, wobei bei Verwendung der CCl₄-Lsg. für sich oder gemischt mit KW-stoffen das Lösungsm. vorher durch einen w. Luftstrom entfernt wird. Aus der Thiosulfatlsg. kann J₂ durch Einleiten von Cl₂ abgeschieden u. wiedergewonnen werden. (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. 18. 541—57. 1923.) LAUFFMANN.

Max Bergmann, Aufgaben der Lederforschung. (Vortrag, gehalten am 1. Okt. 1923 auf der Tagung des Centralvereins der Deutschen Lederindustrie in Hamburg.) Vf. bespricht die Aufgabe u. die weitere Entw. der Forschungen für die Lederindustrie, besonders im Hinblick auf das „Kaiser-WILHELM-Institut der Leder-

forschung“ in Dresden, u. führt einige zur Gerbereipraxis in Beziehung stehende Forschungsergebnisse des Instituts an: 1. Ein verbessertes *Haarlockerungsverfahren* (*Aescherverfahren*) mit NaS-Lsg., wobei das Haar nicht angegriffen wird u. anscheinend ein besseres Leder u. ein höheres Lederrendement erhalten wird. 2. Die Erforschung des Wesens der *HCOH-Gerbung*, wonach es sich dabei um eine chem. Bindung des HCOH an die Haut handelt. 3. Ein einfaches Verf. zur *Best. des Gehalts der Brühen* an gerberisch wirksamen Stoffen. (Ledertechn. Rdsch. 15. 125 bis 128. 1923.) LAUFFMANN.

E. O. Rasser, *Lederplastik zur Verzierung von Lederwaren*. (Vgl. Kunststoffe, 13. 75; C. 1923. IV. 599.) Vf. beschreibt die Arbeiten zur Verzierung von Lederwaren durch Pressen, Modellieren usw. (Lederplastik) u. macht Angaben über die Herst. n. Zus. von wasserdichten Überzügen für die häufig als Kaliko bezeichneten stark appetitierten u. gekörnten Baumwollgewebe. (Ledertechn. Rdsch. 15. 76—77 1923.) LAUFFMANN.

T. E. Bradbury, *Die Anwendung der Farbstoffe bei Leder*. (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. 18. 600—18 — C. 1923. IV. 269.) LAUFFMANN.

Gustav Rehbein, *Über die Mikrokjeldahlmethode zur Stickstoffbestimmung im Leder*. Vf. hat das von GERNGROSZ u. SCHAEFER (Collegium 1923. 187; C. 1923. IV. 551) empfohlene Mikrokjeldahlverf. unter Erzielung von weiterer Zeit- u. Gasersparnis in folgender Weise abgeändert: Man läßt 0,6 g zerkleinertes Leder in einer kleinen Druckflasche mit 20 ccm H₂O₃ (3^o/₁₀ig.) + 20 ccm 10^o/₁₀ig. KOH (NaOH wirkt weniger gut) über Nacht bei Zimmertemp. stehen, erhitzt $\frac{1}{2}$ Stde. lang im ad. Wasserbade, spült die dabei erhaltene klare Lsg. nach dem Erkalten in ein 200 ccm-Kölbechen, füllt zur Marke auf, bringt einen aliquoten Teil der Lsg. (10 ccm) in einen Mikrokjeldahlkolben u. erhitzt nach Zusatz von 2 ccm konz. H₂SO₄ u. 1 Tropfen einer 10^o/₁₀ig. CuSO₄-Lsg. 20 Minuten unmittelbar über der Flamme, was zur vollständigen Kjeldahlisierung ausreicht. Der Kjeldahlkolben wird mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen, durch dessen eine Bohrung ein bis auf den Boden reichendes Trichterrohr u. durch dessen andere Bohrung das Gasableitungsrohr geht. In der Vorlage, wofür eine kleine Saugflasche dient, befinden sich 3 ccm $\frac{1}{10}$ -n. H₂SO₄ + 10 ccm H₂O. Die Dest. erfolgt nach Zusatz von 10 ccm 40^o/₁₀ig. NaOH unter Durchleiten eines Luftstromes. Vf. teilt Ergebnisse vergleichender Bestst. mit diesem Verf. u. mit dem Makrokjeldahlverf. mit, wonach eine gute Übereinstimmung vorhanden ist. (Collegium 1923. 256—59.) LAUFFMANN.

Ernest Little und Elmer Sargent, *Die Untersuchung von chrombarem Leder*. Vff. fanden, daß man bei folgender Abänderung des von der Kommission für 1922 der Vereinigung amerikan. Lederchemiker vorgeschlagenen *Peroxydverf.* durch Zusatz von NH₄Fl zur angesäuerten Lsg. der Schmelze, wobei das Ferriion durch B. des komplexen nicht ionisierten Ferrifluorids beseitigt u. die Ausfällung von BaCrO₄ verhindert wird, auch bei Ggw. von Fe u. Ba bei der Cr-Best. im Chromleder genaue Ergebnisse erhält: Man verascht 3 g Leder, mischt u. bedeckt die Asche mit 5 g Na₂O₂, erhitzt 5 Minuten schwach, dann 15 Minuten bis gerade zum Schmelzen, läßt abkühlen, löst die Schmelze in etwa 150 ccm W., gibt zur vollständigen Oxydation noch 0,5 g Na₂O₂ hinzu, kocht 20 Minuten, setzt HCl bis zur Lsg. des Fe(OH)₃, dann für je 100 ccm Fl. noch 5 ccm konz. HCl hinzu, fügt dann NH₄Fl, bis die Lsg. mit K₄FeCy₆ nicht mehr auf Ferriion reagiert, hierauf noch 1 g NH₄Fl, schließlich 3 g KJ hinzu, läßt 3 Minuten stehen u. titriert mit $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatlsg. (Ind. and Engin. Chem. 15. 633. 1923.) LAUFFMANN.