# Chemisches Zentralblatt.

1924 Band I. Nr. 9. 27. Februar.

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

**Wallerant**, *Auszug aus einer Bemerkung von Astbury.* Vf. stellt fest, daß die Ergebnisse von ASTBURY (S. 162 u. 163) über die Struktur der rac. u. der aktiven *Weinsäure* die 1860 von PASTEUR darüber geäußerten Ansichten bestätigen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **176**. 1518—19. 1923.) BEHRLE.

**Lyman C. Newell**, *Robert Brown und die Entdeckung der Brownschen Bewegung.* Lebensbeschreibung von ROBERT BROWN u. Geschichte der Entdeckung der Brownschen Bewegung. (Ind. and Engin. Chem. 15. 1279—81. 1923. Boston [Mass.].) GRIMME.

**Wilhelm Ruhland**, *Wilhelm Pfeffer.* Nachruf u. Würdigung der Arbeiten WILHELM PFEFFERS, geb. 9. III. 1845, gest. 31. I. 1920. (Ber. Sächs. Ges. Wiss., Math.-phys. Kl. **75**. 107—24. 1923.) JOSEPHY.

**A. G. Bergman**, *Zur Frage der doppelten Umsetzungen in Abwesenheit von Lösungsmitteln. V. System $AgCl$-$HJ_2$. Neue Art reziproker Systeme.* (IV. vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **54**. 466; C. **1923**. III. 1440.) System $AgCl + HgJ_2$, welches gewählt wurde, weil die Änderungen in gefärbten Schmelzen viel leichter zu beobachten sind, gibt ein einfaches Eutekticum bei 136° u. ca. 50% (molare). AgCl (POULENC) schm. nach langsamer Krystallisation bei 451°. — $AgJ + HgCl_2$ geben dieselbe Schmelze; sie reagieren auch im festen Zustande, wenn sie gut gepulvert u. getrocknet sind. — Quaternäre Systeme bilden drei Gruppen: 1. die aus 4 unabhängigen Bestandteilen (1 quaternäres, 4 ternäre, 6 binäre Gemische), 2. die reziproken Systeme: $MX + NY \rightleftharpoons MY + NX$ (1 quaternäres, 4 binäre Gemische), 3. die irreversibel-reziproken Systeme, wo das angeführte Gleichgewicht einseitig verschoben ist (2 ternäre, 5 binäre Gemische). Das hier untersuchte System gehört der letzten Gruppe an. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **54**. 625—37. 1922/23. St. Petersburg, Akad. d. Wiss.) BIKERMAN.

**V. Kohlschütter**, *Die Form der Stoffe im chemischen Vorgang.* Die hier betrachtete Formverschiedenheit der Stoffe ist eine rein physikalische, keine Isomerie oder Polymorphie. Sie ist hervorgerufen durch Unterschiede der Bildungsbedingungen. Es wird dabei eine Art Morphologie der chem. Verbb. entwickelt. Bei der Formbildung aus dem gasförmigen Zustand, der Dampfverdichtung, ist bestimmend für die Form die Unterkühlung, denn sie bedingt den Übersättigungsgrad u. die Schnelligkeit der Verdichtung. Analoge Verhältnisse wie in gasförmigen Medien treten bei Metallfällungen etwa aus Ag- u. Au-Lsgg. auf. Maßgebend ist hier die Natur des Fällungsmittels, d. h. sein Reduktionspotential u. seine Wirkungsgeschwindigkeit. Solange die Keime bei kernbildenden Rkk. gleichmäßig im Raume verteilt sind, hat man eine Raumrk., deren Ergebnis vom Vf. sogenannte Häufungsformen sind. Zu ausgesprocheneren Bildungsformen, die schon in gewissem Sinne als organisiert betrachtet werden können, kommt es, wenn auch die Kernbildung örtlich gebunden ist, d. h. wenn Molekeln auf ihrer ersten Verdichtungsstufe durch irgendwelche Bedingungen in bestimmte Lagen zu einander gezwungen werden. Solche Vorgänge nennt Vf. topochemische. Vom gleichen Standpunkt aus behandelt Vf. die elektrolyt. Metallabscheidung etwa beim Ni. Eine stoffbildende Rk. kann auch dadurch aus einem Raume an eine Phasengrenze verlegt werden, daß von

den Rk.-Komponenten eine oder mehrere adsorbiert werden. In allen diesen Fällen sind in letzter Linie die allgemeinen Faktoren der Phasenbildung für die Form ausschlaggebend, sie werden aber durch die topochem. Umstände in Verb. mit den rein chem. Rk.-Bedingungen auf einen ganz bestimmten morpholog. Effekt abgestimmt, sodaß die Form des Rk.-Prod. in der Tat als ein Teil der Rk. erscheint. Ein Fall topochem. Rk.-Beeinflussung liegt beim Bleioxyd vor. Hierbei spielen pseudomorphe Umwandlungen eine Rolle. Das vielleicht wichtigste Gebiet der topochem. Vorgänge ist das der Mizellarrkk.; denn strukturierte Mizellen liegen auch den wirklich oder scheinbar amorphen Bildungsformen zugrunde, die als Ndd. aus Lsgg ausfallen. Die Mizellen treten auch als morpholog. Einheiten in Rkk. ein. Dahin gehören die Peptisationen. Eine intramizellare Rk. ist die Entwässerung von gefälltem $Cu(OH)_2$. Für den größten Teil der stofferzeugenden Naturprozesse und für sehr viele Darst.-Verff. der Praxis sind topochem. Rk.-Bedingungen das Bezeichnende. Es erscheint daher nicht undenkbar, daß durch die bewußte Einführung solcher Bedingungen in die Synthese von Naturprodd. der Unterschied behoben werden kann, der jetzt noch vielfach zwischen dem künstlichen und dem natürlichen Erzeugnis besteht. (Naturwissenschaften **11**. 865—73 1923. Bern.) Byk.

**H. A. Wilson**, *Bemerkung bezüglich des Verhältnisses zwischen Masse und Gewicht für Wismut und Aluminium.* Vf. überprüft mittels der Eötvösschen Methode die Ergebnisse von Brush (Physical Review [2] **19**. 125. [1921]) u. folgert, daß die Erdbeschleunigung für Bi u. Al innerhalb $1/10^{-6}$ die gleiche ist. (Physical Review [2] **20**. 75—77. 1922. Houston, Rice Inst.) K. Wolf.

**A. Mlodziejowski**, *Bildung von flüssigen Krystallen in den Gemischen von Cholesterin und Cetylalkohol.* Es wurde u. Mk. das Zustandsdiagramm des Gemisches von *Cholesterin* u. *Cetylalkohol* untersucht. Das reine Cholesterin hat einen Umwandlungspunkt bei 43°. Der reine Cetylalkohol gibt bei raschem Abkühlen Krystalle, bei langsamem amorphe feste Tröpfchen. Zwischen 5 u. 80% (molare) des Cetylalkohols u. zwischen 52 u. 35° erstreckt sich das Gebiet fl. Krystalle; bei 52° grenzt es mit dem Gebiet fester Cholesterinkrystalle u. der fl. Schmelze, so daß hier der erste Fall vorliegt der B. fl. Krystalle aus festen Krystallen beim Abkühlen; bei 35° grenzt es mit dem Gebiet festen Cetylalkohols u. Cholesterins, wobei die Cholesterinkrystalle der zweiten ($\alpha_2$-)Modifikation angehören. Die fl.-krystallin. Phase bildet ein Eutekticum mit dem Cetylalkohol, welches bei 89% (molare) des Alkohols u. bei 45° liegt. Die fl. Krystalle sind unfähig, Cetylalkohol aufzulösen. (Ztschr. f. Physik **20**. 317—42. 1923. Moskau, II. Univ.) Bikerman.

**Albert Colson**, *Beitrag zu den Gesetzen der Löslichkeit.* Bei der Anwendung der Clapeyronschen Gleichung auf den Lösungsvorgang ist es verfehlt, $dC/dT$ anstatt $dp/dT$ einzuführen. Die Gleichung muß vielmehr in ihrer allgemeinen Gestalt benutzt werden, die die Verwandtschaft der Auflösung mit dem Schmelzen betont; in der Tat sind die Auflösung von $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ u. seine Fusion allzu ähnlich, um so verschiedenartig behandelt zu werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **176**. 1552—55. 1923.) Bikerman.

**Camille Gillet**, *Die wässrigen Lösungen. Der Ursprung osmotischer Effekte.* Die von H. E. Armstrong (C. r. d. l'Acad. des sciences **176**. 1892; C. **1923**. III. 643 u. Proc. Royal Soc. London [Serie A] **103**. 610; C. **1924**. I. 278), sowie Kling u. Lassieur, S. 391) entwickelten Ideen ähneln den vom Vf. bereits früher (Rev. gén. des Matières colorantes etc. **25**. 181. **27**. 1; C. **1922**. I. 1311) mitgeteilten Anschauungen über das im W. vorhandene Gleichgewichtsgemisch von Hydrol (Gas) $H_2O$, Dihydrol $(H_2O)_2$ u. Polyhydrol $(H_2O)_n$. Das sehr reaktionsfähige Hydrol geht mit den gel. Stoffen Verbb. ein. Die Lsgg. gleichen osmot. Druckes enthalten nicht die gleiche Zahl gel. Moll., sondern die gleiche Zahl Hydrolmoll., welches als Gas den Gasgesetzen folgt. Die gel. Moll. sind durch die mit ihnen

verknüpften Gasmoll. einem Bombardement ausgesetzt, das sie hindert, den Gesetzen der Schwerkraft zu folgen. Bei Hydrosolen liegen die Verhältnisse ähnlich, nur macht hier die Schwere der Micellen die Gasatmosphäre wirkungslos. (C. r. d. l'Acad. des sciences **177**. 257—58. 1923) K. Lindner.

**Gilbert N. Lewis**, *Äußerst trockene Flüssigkeiten.* Bzgl. der Verss. von Baker (Journ. Chem. Soc. London **121**. 568. **123**. 1223; C. **1922**. III. 1077. **1923** III 1334) hält Vf. im Gegensatz zu Smits (Proc. acad. sci. Amsterdam **26**. Nr. 3 [1923]; Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **32**. 345; C. **1923**. III. 1303) nur die Erklärung für vereinbar mit den Gesetzen der Thermodynamik, daß W. als Katalysator für Umwandlungen der verschiedenen Molekularzustände wirkt. Dann müßte durch das Trocknen ein bestehendes Gleichgewicht „einfrieren", was mit der Beobachtung von Baker in Einklang steht, daß stark getrocknetes Bzl. sich in Fraktionen zerlegen läßt. Eine Änderung statischer Eigenschaften kann bei konstanter Temp. durch das Trocknen also nicht bewirkt werden. Nach dieser Theorie muß es auch möglich sein, durch scharfes Trocknen unter geeigneten Bedingungen zu Fll. mit abnorm niedrigem Kp. zu gelangen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **45**. 2836—40. 1923. London.) Herter.

**Walter C. Blasdale**, *Gleichgewichte in Lösungen, die Gemische von Salzen enthalten.* III. *Das System Wasser und die Chloride und Carbonate von Natrium und Kalium bei 25°.* IV. *Das System Wasser und die Sulfate und Carbonate von Natrium und Kalium bei 25°.* (II. vgl. Journ. Ind. and Engin. Chem. **12**. 164; C. **1920**. III. 302.) Die nötigen Löslichkeitsdaten zur Konstruktion vollständiger Phasenregeldiagramme der Systeme $H_2O$—$Na_2CO_3$—KCl u. $H_2O$—$Na_2CO_3$—$K_2SO_4$ bei 25° wurden bestimmt u. die Kurven gezeichnet. Die Unters. der festen Phase geschah analyt. u. krystallograph. Es wurden deshalb zunächst die Krystalleigenschaften der in Betracht kommenden Verbb. festgestellt. $Na_2CO_3 \cdot 10 H_2O$ ist monoklin, $\alpha$ = 122° 42′ statt 122° 20′ nach Mohs (Pogg. Ann. **5**. 369 [1825]). An Prismenflächen kommen nur vor (100), (110) u. (010); vorherrschend sind (001), (101) u. (111). Bei schneller Abscheidung entstehen säulenförmige Prismen mit der Endfläche, bei langsamem Wachsen Tafeln, abgeflacht parallel zu (010) u. begrenzt von (001) u. (101), u. Mk. Sechsecke mit den Winkeln (100) : (001) = 122° 42′, (001) : (101) = 115° 50′ u. (101) : (001) = 121° 28′. Die Krystalle zeigen starke Doppelbrechung, die Auslöschungsebene ist parallel zu (100), halbiert also fast genau den Winkel 115° 50′. — $Na_2CO_3 \cdot 7 H_2O$ enthält gewöhnlich die Flächen (010), (230) u. (100), vorherrschend sind (111) u. (021). Die meist parallel dem Brachypinakoid abgeflachten Krystalle erscheinen u. Mk. als Sechsecke mit den Winkeln 128° 40′ u. 115° 40′, weniger oft als Achtecke mit 154° 40′ u. 115° 40′, noch seltener als Rechtecke. Die Auslöschungsebene liegt parallel zu (100) u. halbiert den Winkel 128° 40′, was zu leichter Unterscheidung von dem Dekahydrat dienen kann. — $Na_2CO_3 \cdot {}^5/_2 H_2O$ bildet meist Nadeln, manchmal 4-seitige oder abgeplattete 8-seitige Prismen mit nur einem Flächenpaar, das sich unter 134° schneidet. Der Wassergehalt ist stets etwas höher als berechnet, wahrscheinlich infolge B. fester Lsgg. Die Verb. scheint bei 25° metastabil zu sein. — Die Zus. von $NaKCO_3 \cdot 6 H_2O$ (Hugounenq u. Morel, C. r. d. l'Acad. des sciences **106**. 1158 [1888] u. andere) ist schwankend. Bei Überschuß von $K_2CO_3$ werden meist Tafeln oder kurze Säulen mit den Flächen (110), (010), (100), (011), (101) u. (111) erhalten. Bei Beobachtung u. Mk. liegen sie gewöhnlich auf der Prismenfläche u. zeigen in dieser Lage einen Auslöschungswinkel von 25°. Die Brechungsindices parallel u. senkrecht zur Auslöschungsebene sind 1,428 bezw. 1,440. Das Salz zeigt bei langsamem Erwärmen einen deutlichen Übergangspunkt bei 34,5°, bildet sich aber leicht bei Tempp. bis herab zu 0°. — Das einzige bei 25° beständige Carbonat des K ist $K_2CO_3 \cdot {}^3/_2 H_2O$. (Journ. Americ. Chem. Soc. **45**. 2935—46. 1923. Berkeley [Cal.], Univ.) Herter.

**Frederick Stanley Brown** und **Charles R. Bury**, *Die Verteilung normaler Fettsäuren zwischen Wasser und Benzol.* Die Messungen werden mit den wss. Lsgg. der Säuren bei 25° ausgeführt. Die Gleichgewichte werden mit konz. Lsgg. in 1 Std., mit verd. Lsgg. schneller erreicht. Die Konzz. der Schichten werden mittels $Ba(OH)_2$ titriert. Aus den Ergebnissen berechnen Vff. die Konstanten der Nernstschen Gleichung $C_W^n/C_B = k$. $n$ ist der Assoziationsgrad der Säure in Bzl., $k$ die reziproke Konz. in Bzl. für die Konz. in W. als Einheit. Es ergeben sich (die erste Zahl = $n$; die zweite Zahl = $k$): für *Ameisensäure* 1,395, 460,2; *Essigsäure* 1,681, 28,10; *Propionsäure* 1,712, 1,716; *Buttersäure* 1,700, 0,1757; *Valeriansäure* 1,819, 0,0138; *Capronsäure* 1,893, 0,00066. $n$ steigt unregelmäßig mit der Zahl der C-Atome, $k$ sinkt schnell, aber regelmäßig. Die Kurve log $k$-Zahl der C-Atome ist annähernd eine gerade Linie. (Journ. Chem. Soc. London **123**. 2430—34. 1923. Aberystyth, Univ.) K. Lindner.

**J. H. Hildebrand, T. R. Hogness** und **N. W. Taylor**, *Löslichkeit.* IX. *Metallösungen.* (Vgl. S. 278.) Die relativen inneren Drucke einer größeren Anzahl von Metallen werden auf Grund der Ausdehnungs- u. Kompressibilitätskoeffizienten, der Oberflächenspannungen u. der Verdampfungswärmen ermittelt u. tabellar. zusammengestellt. Mit einigen Ausnahmen ergeben die verschiedenen Methoden übereinstimmende Werte. Die gegenseitigen Löslichkeiten u. die Abweichungen vom Raoultschen Gesetz bei binären Legierungen werden auf Grund der relativen inneren Drucke zu erklären versucht. Bzgl. der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **45**. 2828—36. 1923. Berkeley [Cal.], Univ.) Herter.

**Irving Langmuir**, *Chemische Reaktionen an Oberflächen.* Vf. gibt folgendes Beispiel für die Beständigkeit adsorbierter Gasschichten: Bringt man ein Gemisch von $H_2$ u. $O_2$ mit einem auf 1500° K. erhitzten W-Faden in Berührung, so reagieren die Gase nicht wie bei Ggw. von Pt unter B. von Wasserdampf, sondern ein Teil des $O_2$ bildet mit W $WO_3$, die Dissoziation des $H_2$ wird verhindert, so daß reiner $H_2$ zurückbleibt u. der Druck konstant wird. Nach etwa 10—15 Min. nimmt der Druck des $O_2$ derart ab, daß die Dissoziation des $H_2$ beginnt u. bis zur Vollständigkeit fortschreitet. Die adsorbierte $O_2$-Schicht reagiert also bei 1500° nicht mit $H_2$ u. verhält sich weder wie stark komprimierter $O_2$, noch bildet sie ein Oxyd mit Wolfram. $O_2$ wirkt also auf die Dissoziation des $H_2$ vergiftend, dieselbe Wrkg. des $O_2$ ist auch an anderen Beispielen beobachtet worden. Vf. nimmt an, daß die O-Atome an der W-Oberfläche durch 4 Elektronenpaare (wie beim $CO_2$) gehalten werden. — Weiter wird an Hand der Atomtheorie u. der Oberflächenspannung reiner Fll. gezeigt, daß die adsorbierte Schicht monomolekular ist u. nach einer bestimmten Orientierung auf der Oberfläche strebt, die gerade von Einfluß ist auf das Verh. der Oberfläche gegenüber reagierenden Gasen. — Über den Mechanismus chem. Rkk. an Oberflächen werden theoret. Betrachtungen, die schon in früheren Arbeiten entwickelt sind (vgl. Chem. News **123**. 225; C. **1921**. III. 1388), angestellt. (Trans. Faraday Soc. **17**. 607—20. 1922.) Josephy.

**Irving Langmuir**, *Der Mechanismus der katalytischen Wirkung des Platins in den Reaktionen* $2CO + O_2 = 2CO_2$ *und* $2H_2 + O_2 = 2H_2O$. (Vgl. Chem. Age **5**. 420; C. **1921**. III. 1454.) Zwischen 500 u. 700° K. wächst die Geschwindigkeit der $CO_2$-Rk. stark mit der Temp. Bei 600° steigt sie bei einem Zuwachs von 10° um das 1,6fache. Bei 750 bis 1050° K. ist die Rk.-Geschwindigkeit unabhängig von der Temp. Bei einem Überschuß von $O_2$ ist die Geschwindigkeit proportional dem CO-Druck, bei einem Überschuß an C ist sie dem $O_2$-Druck proportional. Die experimentellen Ergebnisse führen zu folgender Theorie des Rk.-Mechanismus: Jedes $O_2$-Mol., das über reines Pt streicht, verdichtet sich an dessen Oberfläche, u. die

einzelnen O-Atome verbinden sich mit Pt-Atomen, u. zwar ist die chem. Bindung so fest, daß selbst bei 1500° K. keine bemerkenswerte Verdampfung der O-Atome stattfindet. Die adsorbierten O-Atome sind so aktiv, daß sie mit jedem Mol. CO unter $CO_2$-B. reagieren. — Wenn andererseits CO-Moleküle über reines Pt streichen, kondensieren sie sich an der Oberfläche u. bilden eine monomolekulare Schicht orientierter Moleküle (vgl. vorst. Ref.). Wegen der Orientierung verhalten sich die CO-Moleküle $O_2$ gegenüber sehr inaktiv. Bei 500° ragiert von $10^{12}$ Moll. $O_2$, welche über an Pt adsorbiertem CO streichen, nur ein Mol. $O_2$ mit CO. Bei dieser Temp. verdampft das adsorbierte CO bis zu einem beträchtlichen Grad. Die molekulare Verdampfungswärme beträgt 31,800 cal. Bei niederer Temp. ist fast die ganze Pt-Oberfläche mit einer CO-Schicht bedeckt, u. eine Rk. findet nur dann statt, wenn $CO_2$-Moll. O-Atome streifen, welche an den bei der Verdampfung des CO frei gewordenen Stellen adsorbiert werden. — Bei der Rk. $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ hängt bei niederer Temp. die Geschwindigkeit von der vorherigen Behandlung des Pt ab. Bei hohen Tempp. (700 bis 1900° K.) entsprechen die Ergebnisse genau denen der obigen Rk.; $H_2$ zeigt dasselbe Verh. wie CO, u. die Geschwindigkeit ist unabhängig von der Vorbehandlung des Pt. An der Diskussion über diese u. vorst. Arbeit beteiligten sich E. Rideal, W. A. Bone, G. Ingle-Finch, E. C. C. Baly, W. C. Mc C. Lewis, E. Edser, E. F. Armstrong, T. P. Hilditch u. H. E. Holtorp. (Trans. Faraday Soc. **17**. 621—75. 1922. Schenectady [N. Y.], General Electric Co.) Jo.

**Wilder D. Bancroft**, *Zweiter Bericht des Komitees über Kontaktkatalyse.* (Vgl. Journ. Ind. and Engin. Chem. **14**. 444; C. **1923**. I. 1554.) Ausführlicher Bericht über die experimentellen Arbeiten auf dem Gebiete der Kontaktkatalyse in den beiden letzten Jahren. (Journ. Physical Chem. **27**. 801—941. 1923.) Nitsche.

**A. Kiss**, *Studien über die Katalyse bei homogenen Gasreaktionen.* II. *Katalyse der Nitrosylchloridbildung durch Stickstoffdioxyd.* (I. vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas **42**. 112; C. **1923**. I. 1305). Ein theoret. Teil behandelt den Mechanismus der Rk., der auf den beiden Wegen 1. $2NO + Cl_2 = 2NOCl$ u. 2a. $2NO_2 + Cl_2 = 2NO_2Cl$, 2b. $2NO_2Cl + 2NO = 2NOCl + 2NO_2$ erfolgen kann. Die Verss. zeigen, daß die Katalyse durch $NO_2$ über $NO_2Cl$ als Zwischenprod. geht. Die Geschwindigkeitskonstante für die B. von NOCl aus $NO_2Cl$ u. NO wurde bei 18° bei einem Überschuß von $Cl_2$ u. kleinen $NO_2$-Drucken ausgeführt, da die $NOCl_2$-Dissoziationskonstante nicht bekannt ist. Die Rk. zeigt sich als echte Gasrk. zweiter Ordnung. Sie ist nicht so empfindlich gegenüber Spuren von Feuchtigkeit als die NOBr-Katalyse (vgl. I. Mitt.), auch ist eine katalyt. Wrkg. der Glasoberflächen nicht vorhanden. Zerstreutes Tageslicht u. Bestrahlung durch weißes Licht (vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas **42**. 665; C. **1923**. III. 1584) haben keinen Einfluß. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **43**. 68—79. 1923. Leiden, Univ.) Behrendt.

**W. A. Whitesell** und **J. C. W. Frazer**, *Mangandioxyd bei der katalytischen Oxydation von Kohlenmonoxyd.* Es werden mehrere Darstellungsmethoden für katalyt. wirksames $MnO_2$ angegeben. Verunreinigungen, wie adsorbiertes Alkali, setzen die Aktivität herab, bei $MnO_2$ stärker als bei Hopcalit (60% $MnO_2$ + 40% CuO). Das wirksamste $MnO_2$ hat eine sehr hohe Absorptionsfähigkeit, ca. doppelt so hoch wie $SiO_2$-Gel, selbst bei Drucken bis zu ca. 1 Atm. Während 1% CO in Luft schon bei —20° quantitativ oxydiert wird (Strömungsgeschwindigkeit 1 ccm CO pro Min.), wird $H_2$ bei 200° erst zu 40—50% oxydiert. Vff. entwickeln eine Theorie für den Mechanismus der Rk. Sie nehmen abwechselnde Red. u. Oxydation des Katalysators an, in Übereinstimmung mit Benton (S. 531), dessen Erklärung auch in den übrigen Punkten mit der in der vorliegenden Arbeit gegebenen nahezu identisch ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. **45**. 2841—51. 1923. Baltimore [Maryland], Univ.) Herter.

## $A_1$ Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

**Karl Fehrle**, *Phasenverschiebung, Relativbewegung und radioaktiver Zerfall.* (Vgl. Ztschr. f. Physik **13**. 264; C. **1923**. III. 642.) Setzt man die Vermehrung der potentiellen Energie bei den seltenen Erden zu der Auslösung kinet. Energie bei den radioakt. Elementen in Parallele, so ergibt sich, daß die seltenen Erden eine Art Umkehrung des radioakt. Verh. darstellen, indem sie dem radioakt. Zerfall den Spannungsaufbau entgegensetzen. Eine Kurve (dritte Wurzel aus dem Quadrate der Reichweite) illustriert dies. Einzelheiten sind im Original nachzulesen. Ob ein Element den Charakter des Elements einer seltenen Erde hat, läßt sich nicht aus Stabilitätsbedingungen für ein einzelnes Atom ableiten. Es ist nicht eine Funktion der Ordnungszahl allein, sondern eine Funktion der Ordnungszahl u. der Translationsgeschwindigkeit des ganzen Systems, hängt daher von der jeweils vorhandenen Zahl der übrigen Elemente ab. (Ztschr. f. Physik **16**. 397—407. 1923. Freiburg i. B.) K. Wolf.

**A. Landé**, *Schwierigkeiten in der Quantentheorie des Atombaues, besonders magnetischer Art.* Vf. zeigt an verschiedenen Eigenschaften der Elektronensysteme, daß die mechan. Gesetze den gewöhnlichen Quantenregeln widersprechen, u. gibt einen Weg über die bekannte Mechanik der Termzustände im starken Magnetfeld an, welcher die unbekannte Mechanik gekoppelter Termzustände formal umgeht. Die Ausführungen sind mathemat.-physikal. Art. (Physikal. Ztschr. **24**. 441—44. 1923. Tübingen.) Josephy.

**Suzanne Veil**, *Die künstliche Zerlegung der Elemente.* Bericht über die diesbezüglichen Arbeiten Rutherfords u. seiner Mitarbeiter. (Rev. gén. des Sciences pures et appl. **34**. 666—71. 1923.) Bikerman.

**Lawrence E. Mc Allister**, *Sekundäre Elektronenemission aus Kupfer und Kupferoxydoberflächen.* (Vgl. Millikan u. Barber, Proc. National Acad. Sc. Washington **7**. 13; C. **1921**. III. 1377.) Unter Benutzung einer Vierelektrodenröhre ergab sich, daß die Anzahl sekundärer Elektronen pro primäres Elektron sehr schnell mit der Stoßgeschwindigkeit für Spannungen zwischen dem Ionisationspotential u. 300 Volt zunimmt. Für höhere Spannungen erfolgt eine langsamere Zunahme bis 750 Volt. Das Ionisationspotential steigt mit zunehmender Dicke der Oxydschicht. Die sekundäre Emission ist, wie bis zu 450° beobachtet wurde, unabhängig von der Temp. (Physical Review [2] **21**. 122—30. Chicago, Univ.) K. Wolf.

**R. Rudy**, *Die Untersuchungen über den Elektronenstoß.* I. Eine Literaturstudie. (Rev. gén. des Sciences pures et appl. **34**. 470—75. 1923. Genf.) K. Wolf.

**W. Kuhn**, *Zersetzung des Ammoniaks durch ultraviolette Strahlen und photochemisches Äquivalentgesetz.* $NH_3$ wurde aus der Komplexverb. mit AgCl hergestellt u. enthielt weniger als 0,01% Verunreinigungen. Die Lichtquelle war die Funkenstrecke eines Induktoriums; durch Quarzfilter wurde der Bezirk 2025—2140 Å. isoliert. Das Reaktionsgefäß war aus Glas u. Quarz oder aus Quarz allein. Der Verlauf der Dissoziation wurde mittels eines Differentialmanometers (Empfindlichkeit 0,01 mm Hg) beobachtet. Ergebnisse: Die Zers.-Geschwindigkeit ist zwischen 10 u. 20° von der Temp. unabhängig. Im Gegensatz zum therm. Zerfall ist die photochem. Rk. durch Quarzwände nicht beschleunigt. Die Ggw. von Na spielt keine Rolle. Wss. Lsgg. des $NH_3$ sind gegen das Licht unempfindlich. Die Anzahl der Quanten, die zur Zers. eines Mol. nötig sind, ist unabhängig vom Gasdruck (900—5 mm Hg), aber abhängig von der Breite des Spektralbezirkes. Sie steigt von 2 auf 10, wenn aus dem Spektrum nur die Wellenlänge 2063 zugelassen wird. Die Rk. geht bis zum Ende mit der der absorbierten Energie proportionalen Geschwindigkeit. Wahrscheinlich ist der primäre Vorgang $NH_3 \rightarrow N + 3H$. (C. r. d. l'Acad. des sciences **177**. 956—57. 1923.) Bikerman.

**J. Eggert**, *Zur Prüfung des photochemischen Äquivalentgesetzes an Halogensilberemulsionen* (mit **W. Noddack**). (Physikal. Ztschr. **24.** 488—90. — C. **1923.** III. 973.) Bikerman.

**J. Eggert** und **W. Noddack**, *Zur Prüfung des photochemischen Äquivalentgesetzes an Trockenplatten.* (Ztschr. f. Physik **20.** 299—314. 1923. — C. **1923.** III. 973.) Bikerman.

**R. C. Williamson**, *Die Ionisation von Kaliumdampf durch Licht.* (Vgl. Steubing, Physikal. Ztschr. **10.** 787; C. **1910.** I. 140.) Beschreibung u. Skizze der Versuchsanordnung. Die Verss. zeigen, daß Ionisation von *K*-Dampf durch ultraviolettes Licht stattfindet. Die Ionisation beginnt mit Wellenlängen von etwa 3000 Å u. nimmt rasch u. kontinuierlich zu entsprechend der Wellenlängenabnahme der anregenden Strahlung von 3,000 bis 1,850 Å. Die Grenze der langen Wellenlängen der photoelektr. Emission aus festem K lag bei etwa 4,500 Å. (Physical Review [2] **21.** 107—21. 1923. Madison, Univ.) K. Wolf.

**Herbert S. Harned**, *Strahlung und chemische Reaktion.* Vf. bespricht die bekannten Theorien, wie sie besonders von Trautz, W. C. Mc C. Lewis, Perrin u. später von Tolman u. Dushman aufgestellt wurden. Der Unterschied zwischen eigentlicher photochem. Rk. u. therm. Rk u. ihre Abhängigkeit von der Frequenz der Strahlung wird näher erläutert. Vf. erwähnt im Anschluß hieran kurz die Quantentheorie, die Bohrsche Theorie der Emissionsspektren, die radioakt. Erscheinungen u. Einsteins photochem. Äquivalentgesetz. Im Original auch Zusammenstellung der bisherigen Literatur. (Journ. Franklin Inst. **196.** 181—202. 1923. Philadelphia, Univ.) Horst.

**F. Henning** und **W. Heuse**, *Über einige Strahlungseigenschaften von Aluminium- und Magnesiumoxyd.* Mit Hilfe eines opt. Pyrometers (vgl. Ztschr. f. Physik **16.** 63; C. **1923.** III. 605) wurde die Durchlässigkeit vom künstlichen *Rubin* (Osram-Gesellschaft) bei verschiedenen Schichtdicken gemessen, was eine Ermittelung des Reflexions-, des Absorptions- u. des Emissionsvermögens gestattet. Bei Zimmertemp. liegt das Absorptionsmaximum bei $\lambda = 0{,}53-0{,}54\ \mu$, es ist bei —100° nach kurzen Wellen (um ca. 0,02 $\mu$) verschoben, bei 1100° um 0,4 $\mu$ nach langen Wellen; im letzten Falle ist es aber sehr schwach ausgeprägt. Bei —100° ist auch ein feineres Absorptionsspektrum sichtbar: zwei Linien im Gelb (0,586 u. 0,594 $\mu$), zwei im Blau (0,469 u. 0,476 $\mu$). Das Reflexionsvermögen ändert sich unbeträchtlich mit der Temp. Das Emissionsvermögen bei $\lambda = 0{,}525\ \mu$ hängt von der Temp. nicht ab (für eine 2,39 mm dicke Schicht beträgt es 0,65); bei größeren Wellenlängen wächst es mit der Temp., u. zwar um so stärker, je länger die Welle ist. — Ähnliche mit einem Thermoelement (Zeiss) ausgeführte Messungen auf dem Gebiete ultraroter Strahlung ergaben für Rubin u. *Saphir* ein Maximum der Emission zwischen 4 u. 8 $\mu$. In demselben Gebiete liegt die maximale Emission von *MgO*. (Ztschr. f. Physik **20.** 132—44. 1923. Charlottenburg, Phys.-techn. Reichsanstalt.) Bikerman.

**M. de Broglie** und **J. Cabrera**, *Photoelektronen der γ-Strahlen.* Ein starkes Ra-Präparat befindet sich in einem Pt-Röhrchen, das mit Folie aus Ag, Au oder Pb umwickelt wird. Die Photoelektronen, die den Schlitz eines Pb-Blocks durchsetzen, werden durch ein starkes magnet. Feld so abgelenkt, daß der Radius des Kreises genau gemessen werden kann. Stets wird eine Gruppe von 4 Hauptstrahlen beobachtet, die aus den K-Kreisen der betreffenden Metalle kommen. Die Geschwindigkeiten der betreffenden Photoelektronen u. ihre Energien werden aus den gemessenen Ablenkungsradien u. den magnet. Feldern berechnet. Durch Kombination mit bekannten Daten ergeben sich die Wellenlängen der Grenzen der K-Absorption (in $10^{-11}$ cm) u. die zugehörigen Energien in Volt:

| | λ | Energie | | λ | Energie |
|---|---|---|---|---|---|
| Ag . . . . . | 485,0 | 25500 | Au . . . . . | 153,4 | 80500 |
| Pt . . . . . | 158,1 | 78100 | Pb . . . . . | 141,0 | 87600 |

Schließlich werden (provisor., bis genauere Messungen ausgeführt sind) die Energien der 4 $\gamma$-Strahlen (2,4—5,9) u. ihre Wellenlängen (51,9—20,9) tabelliert. (Anales soc. espanola Fis. Quim. **20.** 467—72. 1922. Paris.) W. A. Roth.

**Alexander Janitzky,** *Über einige Wirkungen von Strahlen.* III. *Zur Frage des Abbaues der Röntgenstrahlenenergie in Flüssigkeiten.* (II. vgl. Blau u. Altenburger, Ztschr. f. Physik **12.** 315; C. **1923.** III. 711.) Eine Röntgenbestrahlung (Coolidgeröhre, 30 Milliampère, 60000 Volt) ändert die Leitfähigkeit von $CuSO_4$ u. von $NaCH_3COO$ Lsgg. nicht. Die Leitfähigkeitsgefäße befanden sich in 13 mm Abstand vom Röhrenfokus. (Ztschr. f. Physik **20.** 280—87. 1923. Frankfurt a. M., Inst. f. phys. Grundl. der Medizin.) Bikerman.

**Friedrich Dessauer,** *Über einige Wirkungen von Strahlen.* IV. (III. vgl. vorst. Ref.) Einige Überschlagsrechnungen betreffend die „Punktwärmentheorie" des Vfs. (Ztschr. f. Physik **12.** 38; C. **1923.** I. 1107). (Ztschr. f. Physik **20.** 288—98. 1923. Frankfurt a. M., Inst. f. phys. Grundl. d. Medizin.) Bikerman.

**K. A. Wingårdh,** *Über den Wert von C in der Beziehung* $\mu/\varrho = C \cdot \lambda^3 + k$. Die in der Dissertation des Vfs. (Lund, 1923) aufgestellte Beziehung, worin $\mu/\varrho$ den Schwächungskoeffizienten eines Metalls für die Wellenlänge $\lambda$ bedeutet, gilt für kurzwellige Röntgenstrahlen ($0{,}156 - 0{,}254 \cdot 10^{-8}$ cm). Die Konstante $C$ ist gleich $Z^{2,95}/124{,}7$, wo $Z$ die Ordnungszahl des Metalls bezeichnet. Verifizierung an Al, Co, Cu, Zn, Ag, Sn. (Ztschr. f. Physik **20.** 315—16. 1923. Lund.) Bikerm.

**A. Landé,** *Zur Theorie der Röntgenspektren.* Nach Bohr u. Coster (Ztschr. f. Physik **12** 342; C. **1923.** I. 1251) kann für die „anomalen" Niveaus nach dem jetzigen Stand der Theorie keine vollständige Erklärung gegeben werden; es sind das die Termzustände $L_2$, $M_2M_4$, $N_2N_4N_6$ usw. mit $k_2 = k_1 - 1$, welche von dem n. Nachbarniveau desselben $k_1$ durch ein Relativitätsintervall, von dem n. Nachbarniveau desselben $k_2$ durch ein Abschirmungsintervall getrennt wird. Es ergibt sich die Alternative: a) Entweder entsteht der „anomale" $n(k_1 k_2)$ Term durch Entfernung eines $n_{k_1}$-Elektrons, b) oder eines $n_{k_2}$-Elektrons aus dem Atom. Vf. gelangt zu einer Analogie der opt. Dubletts (Vgl. Paschen, Ann. der Physik [4] **71.** 142; C. **1923.** III. 514) mit den „relativist." Röntgendubletts. Vergleichstabellen zeigen, daß für die Alternative a) die Multiplettstruktur u. die Auswahlregeln der Röntgenterme sprechen u. Anzeichen vorhanden sind für die Verwandtschaft dieser Röntgendubletts mit den opt. Dubletts auch auf Grund der Dublettintervalle. Ein weiteres Argument für obige Auffassung gibt das Spektrum des *Ne*, dessen Zeemaneffekte sowohl bei den zu $L_1$ analogen wie bei den zu $L_2$ analogen Termen auf eine Zerstörung der $L_2$-Schale hindeuten. (Ztschr. f. Physik **16.** 391—96. 1923. Tübingen.) K. Wolf.

**A. L. Narayan,** *Spektren von Isotopen.* (Vgl. Aston, Philos. Magazine [6] **45.** 934; C. **1923.** III. 339.) Vf. untersucht, ob der Ansicht von Mc Lennan (Vgl. Mc Lennan, Ainslie u. Cale, Proc. Royal Soc. London Serie A **101.** 342. **102.** 33; C. **1923.** I. 287. 24) ein physikal. Sinn beizumessen ist. Die Unterss. der Linien 5631 u. 4524 von *Sn* ergeben, daß selbst bei geringem Druck beide Linien eine einfache Struktur besitzen. Dieses Ergebnis stützt somit nicht die Mc Lennansche Auffassung. (Nature, **112.** 651. 1923. Vizianagram.) K. Wolf.

**K. Försterling** und **G. Hansen,** *Zeemaneffekt der roten und blauen Wasserstofflinie.* Die Beobachtungen von Erochin (Ann. der Physik [4] **42.** 1054; C. **1914.** I. 453) dahingehend, daß der Zeemaneffekt bei den aus sehr engen Dubletts bestehenden H-Linien keineswegs ein normaler ist, wurde hinsichtlich der

*p*-Komponenten von Oldenberg (Ann. der Physik [4] **67**. 253; C. **1922**. III. 813) bestätigt. Die Verss. der Vff. führen zu demselben Resultat u. wurden mit einer Geißlerröhre, deren Capillare parallel zum Magnetfeld stand, ausgeführt. Die Beobachtung ergibt, daß im Magnetfelde jede der beiden Dublettkomponenten von $H_\alpha$ ein gewöhnliches Zeemansches Triplett bildet, doch bleiben die Tripletts nicht an ihrer Stelle stehen, sondern rücken als Ganzes aufeinander zu, so daß sie allmählich zusammenfließen u. bei starken Feldern nur ein einziges Triplett ergeben. Theoret. ist diese Erscheinung bisher nicht verständlich. Die Quantentheorie der Feinstruktur liefert keine Erklärung, zumal die *p*-Komponente von $H_\beta$ dasselbe Verh. zeigt, wie die von $H_\alpha$. Die Beobachtungen führen zu dem Resultat, daß das H-Dublett bei Feldern bis 20000 Gauss sich magnetoopt. ähnlich verhält wie etwa das Na- u. Li-Dublett. Alle diese Dubletts gehen bei sehr starken Feldern in ein n. Zeemansches Triplett über. (Ztschr. f. Physik **18**. 26—33. 1923. Jena.) K. Wolf.

**Otto Oldenberg**, *Ultraviolette Resonanzspektren des Joddampfes.* (Vgl. Sommerfeld, Atombau u. Spektrallinien, 3. Aufl. S. 706.) *J*-Dampf emittiert bei Bestrahlung mit kurzwelligem Ultraviolett eine Resonanzlinienserie von gleicher Gesetzmäßigkeit u. gleichem Kernschwingungsquant wie die von der grünen Hg-Linie angeregte Resonanzserie. Es wurde mit geeigneter Anregung die Serie bis zum 35. Stokesschen sowie auf der kurzwelligen Seite bis zum 5. anti-Stokesschen Glied verfolgt. Nach langen Wellen geht die Serie allmählich in die von Mc Lennan entdeckte ultraviolette Bandenfluorescenz über, die in wesentlichen Teilen mit den elektr. angeregten ultravioletten J-Banden übereinstimmt. In den Banden tritt nach Beseitigung des falschen Lichtes eine neue Gesetzmäßigkeit hervor. (Vgl. Grotrian, Ztschr. f. Physik **12**. 218; C. **1923**. I. 867.) Ein Vers. mit reinem J bestätigt, daß das J-Mol. der Träger des Spektrums ist. (Ztschr. f. Physik **18** 1—11. 1923. Göttingen.) K. Wolf.

**A. Kratzer**, *Kombinationsbeziehungen und Terme im Bandenspektrum des Heliums.* (Vgl. Ann der Physik [4] **67**. 127; **71**. 72; C. **1922**. I. 726; **1924**. I 11; Naturwissenschaften **11**. 577; C. **1923**. III. 641.) Im Anschluß an die Arbeit von Curtis (Proc. Royal Soc. London [Serie A] **101**. 38; C. **1922**. I. 1355) werden in den *Heliumbanden* 6400, 4546 u. 5730 Å. Kombinationsbeziehungen aufgezeigt. Alle 3 Teilbanden haben dieselben Terme im Endzustande; der Anfangsterm zeigt in den Banden 6400 u. 4546 dasselbe Verh., dagegen ist die Bande 5730 nicht bloß durch den Schwingungszustand von den beiden anderen verschieden. Im Anfangszustand ist also auch die Elektronenkonfiguration verschieden, so daß hier zwei verschiedene Bandensysteme des He vorliegen. Bei der Berechnung der Terme wird gezeigt, daß das He-Mol mit großer Wahrscheinlichkeit kein Elektronenimpulsmoment um die Kernverbindungslinie hat. (Ztschr. f. Physik **16**. 353—66. 1923. Münster i. W.) K. Wolf.

**Miguel A. Catalán**, *Struktur des Scandium-Spektrums.* Eine genaue Unters. könnte die Fowlersche Klassifikation der Bogenlinien u. das Sommerfeldsche Verschiebungsgesetz stützen. Benutzt wird reines $Sc_2O_3$ von Crookes u. reines Scandium-Natriumfluorid von Hönigschmid, von denen das letztere geeigneter war, an Instrumenten ein Konkavgitter u. zwei Quarzspektrographen. — Beim Sc treten in dem Spektrum des neutralen Atoms drei Haupttypen von „Multidubletts" auf: solche aus 2 Linien, aus 3 Linien u. aus 4 Linien. Der Vf. tabelliert deren 11 mit ihren Intensitäten u. ordnet sie in das Sommerfeldsche Niveausystem ein. In allen Multipletts findet sich die Schwingungsdifferenz 168,5 (entsprechend den Niveaus $2\,P_1$ u. $2\,P_2$, welche sehr stabile Zustände des Sc-Atoms darstellen). In dem Spektrum des Ga, das in derselben Vertikalreihe des period. Systems steht, ist die bevorzugte Schwingungsdifferenz 826,2. Die gleichen Unterschiede finden

sich in der ersten u. zweiten Spalte (Alkalielemente | Cu, Ag; Erdalkalielemente | Zn, Cd, Hg). Das erste Paar S P des Sc liegt denen des Al u. des Ga nahe, so daß anzunehmen ist, daß die (bisher wegen der Schwäche der Linien noch nicht deutlich beobachteten) Dubletts des Sc im selben Gebiet liegen wie diejenigen des Al. Vorerst ist eine genaue Berechnung der Terme noch nicht möglich. Die beobachteten Multipletts von 4 Linien sind ein Novum. — Von Fowlers 30 verstärkten („enhanced") Linien des *ionisierten Sc-Atoms* lassen sich 24 in 4 „Multitripletts" gruppieren, im Ultraviolett treten noch mehr solche Multipletts auf: Die einen bestehen aus 1 + 2 + 3, die anderen aus 2 + 3 + 2 Komponenten u. gehören zu verschiedenen Typen; eine Berechnung der Terme ist noch nicht durchzuführen. Die Niveauschemata sind denen ganz analog, die Sommerfeld (Atombau u. Spektrallinien 1922) für die Bogenspektra der Erdalkalien beschreibt. — Der Vf. resümiert: Das Spektrum des Sc besteht, wie Fowler fand, aus zwei Linienarten. — Die Linien der ersten Art, die dadurch charakterisiert ist, daß die Intensität mit abnehmender Temp. gegenüber den anderen Linien wächst u. im Spektrum der Sonnenflecken stärker auftritt als im Spektrum der Sonne selbst, bilden Dubletts. — Die Linien der zweiten Art, die dadurch charakterisiert ist, daß die Intensität gegenüber den anderen Linien mit stärkerer Erregung des Spektrums wächst u. im Spektrum der Chromosphäre stärker auftritt als im Spektrum der Sonne selbst, bilden Tripletts. Das verstärkte Sc-Spektrum ist dem Bogenspektrum des Ca analog (Sommerfeldsches Verschiebungsgesetz!). — Das Bogenspektrum des Sc besteht aus 2 Linienarten, woraus folgt, daß die „verstärkten" Linien des Sc durch eine relativ kleine Erregung zustande kommen. — Die Multipletts haben verschiedene Struktur, je nachdem, ob sie zu einem Spektrum von Dubletts oder von Tripletts gehören. (Anales soc. espanola Fis Quim. **20.** 606—23. 1922. Imper. Coll. South Kensington; Madrid, Lab. de Invest. Fis.) W. A. Roth.

**Victor Henri** und **E. Walter**, *Verteilungsgesetz der Banden im ultravioletten Absorptionsspektrum des Toluoldampfes.* (Vgl. Henri, C. r. d. l'Acad. des sciences **174.** 812; C. **1922.** III. 136.) Vff. haben die Feinstruktur der Banden des Toluoldampfes gemessen u. mehr als 200 Absorptionsbanden aufgenommen. Das Verteilungsgesetz aller beobachteten Banden wird durch eine Formel wiedergegeben. Es zeigt sich, daß das Absorptionsspektrum von *Toluol* viel verwickelter ist als das von Bzl. Aus der Feinstruktur folgt für das Trägheitsmoment des Toluolmoleküls $J = 21 \cdot 10^{-40}$. (C. r. d. l'Acad. des sciences **176** 746—48. 1923.) K. Wolf.

**Rudolf Ladenburg** und **Hermann Senftleben**, *Über das Leuchten der Flammen.* Vff. wenden sich gegen die Begründung der Anschauungen von Gerlach (S. 620), wonach das Leuchten der Flammen auf Temp.-Anregung beruhe. Die Zahl der angeregten (emissionsfähigen) „leuchtenden" Atome wachse mit steigender Temp.; sie ließe sich mit Hilfe der Magnetorotation messen, u. man könne daraus die Wärmetönung berechnen. Dagegen ergeben nach Vff. die magnetorotator. Messungen von $\mathfrak{N}$ die Änderung von Ni (= Zahl der Atome im Normalzustande) mit dem Salzgehalt bezw. der Temp. Das Anwachsen von $\mathfrak{N}$ mit der Temp. beruht daher auf der Steigerung der Dissoziation des der Flamme zugeführten Salzes, auf Zunahme der Zahl der n. Na-Atome. Auf diesen Prozeß ließen sich die Überlegungen von Gerlach anwenden. Die Zahl $\mathfrak{N}$ der Dispersionselektronen läßt sich nicht mit der Zahl der angeregten Elektronen identifizieren. (Naturwissenschaften **11.** 1013—14. 1923. Breslau, Univ.) Ulmann.

**E. P. T. Tyndall**, *Optische Eigenschaften einiger Metallsulfide.* Vf. untersuchte die opt Eigenschaften von *Molybdänit* ($MoS_2$), *Stibnit* ($Sb_2S_3$), *Pyrit* ($FeS_2$) u. *Bleiglanz* (PbS) im Sichtbaren, zwischen 420 $m\mu$ u. 740 $m\mu$, bei Zimmertemp. u. bei tiefen Tempp. (Kühlung mittels fl. Luft). Bzgl. der Versuchsanordnungen, der graph. Darstst. der Ergebnisse sei auf das Original hingewiesen. Nur $MoS_2$ zeigt,

wenn bis auf —160° gekühlt, eine Änderung des Reflexionsvermögens; für PbS fehlen diesbezügliche Feststellungen. (Physical Review [2] **21**. 162—80. 1923. Cornell-Univ.) K. Wolf.

**Väinö I. Sihvonen**, *Beziehungen zwischen der chemischen Struktur schwefelhaltiger Anionen und den ultraroten Eigenschwingungen ihrer Salze.* Die Reflexionsmessungen von Salzen wurden mit der Apparatur von Schaefer u. Thomas (Ztschr. f. Physik **12**. 330; C. **1923**. III. 1135) ausgeführt. Die Salze wurden fein zermahlen u. zu runden Pastillen gepreßt. Das Wellenlängengebiet umfaßte 5—20 $\mu$. $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$: Reflexionsmaxima bei 10,6 u. 19,5 $\mu$. — $BaSO_3$: Maxima bei 10,9 u. 19,7 $\mu$; bei 15,8 $\mu$ wurde auch das langwelligere Maximum des $BaSO_4$ beobachtet. — $C_2H_5SO_3Na \cdot H_2O$: ein intensives Maximum bei 8,7 $\mu$, kleinere bei 9,7; 13,5; 19,2 $\mu$. — $C_2H_5SO_3K \cdot H_2O$: dieselben Maxima außer dem dritten, das bei 13,6 $\mu$ liegt. — $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$: die Maxima bei 9,1; 10,2; 15,1; 18,5; 19,7 $\mu$; das erste Maximum hat eine komplexe Form. Im Spektrum eines geschliffenen Krystalls tritt bei 6,5 $\mu$ die Eigenschwingung des Krystallwassers hervor. — $K_2S_2O_3 \cdot H_2O$: bei 9,1 (komplex); 10,2; 15,2; 18,5 (undeutlich); 19,5 $\mu$. — $BaS_2O_3 \cdot H_2O$: bei 9,3; 10,4; 15,0; 18,2 $\mu$. — $Na_2S_2O_6 \cdot 2H_2O$: bei 8,2; 10,1; 17,3 (flach, komplex); 19,4 $\mu$. — $K_2S_2O_6$: bei 8,2; 10,2; 17,6 (komplex); 19,3 $\mu$. — $BaS_2O_6 \cdot 2H_2O$: bei 8,2; 10,2 u. 18,0 $\mu$. — $K_2S_3O_6$: bei 8,3; 10 0; 15,1; 16,5; 19,3 $\mu$. — $K_2S_4O_6$: bei 8,6; 10,1; 16,3; 19,4 $\mu$. — Die von Schaefer u. Schubert (Ztschr. f. Physik **7**. 309; C **1922**. III. 1116) bemerkte Gesetzmäßigkeit der Spektra von $CO_3$, $NO_3$, $ClO_3$, $BrO_3$ u. $JO_3$ erstreckt sich auf $SO_3$ nicht, was mit der Zweiwertigkeit desselben zusammenhängen dürfte. Die Maxima werden vom Standpunkt der Hypothese gedeutet, daß die Stärkung des inneren Feldes des Radikals seine Eigenfrequenz erhöht. (Ann. acad. scient. Fennicae [A] **20**. No. 7. 20 S. Ztschr. f. Physik **20**. 272—79. 1923. Viipuri [Finnland]. Sep. v. Vf.) Bikerman.

**B. Gudden**, *Über die Gültigkeit der Stokesschen Regel bei Phosphoren.* Die vom energet. Standpunkt aus selbstverständliche Stokessche Regel erscheint weniger plausibel, wenn man die Phosphorescenztheorie Lenards annimmt, welche außer der erregenden Strahlenenergie noch Wärmeenergien als wirksamen Faktor zuläßt. In der Tat wird an Phosphoren kurzwelligere Phosphorescenz hervorgerufen, als das erregende Licht es ist. So ist die kürzeste Wellenlänge in der Emission des SrSBi $\alpha$-Phosphors 454 $m\mu$, wenn die in der Erregung 472 $m\mu$ ist; für ZnSCu $\alpha$-Phosphor sind die entsprechenden Wellenlängen 470 $m\mu$ u. 497 $m\mu$. (Physikal. Ztschr. **24**. 465—67. 1923. Göttingen.) Bikerman.

**J. Franck**, *Über sensibilisierte Fluorescenz von Gasen.* Der Inhalt ist ein Auszug aus der Arbeit von Cario u. Franck (S. 132). (Physikal. Ztschr. **24** 450—51. 1923. Göttingen.) Josephy.

**José Rodriguez Mourelo**, *Neue Beobachtungen über Phototropie von anorganischen Systemen.* Vf. prüft die photoelektr. Wrkgg der phototrop. Vorgänge ähnlich wie Gallagher (Bull. Soc. Chim. de France [4] **29**. 691; C. **1922**. I. 729). Vf. arbeitet mit je 2 Präparaten von BaS, SrS u. CaS, die nicht phosphorescieren, sehr empfindlich gegen Licht u. gegen Temp. sind. Die aktiven Stoffe (Mn- bezw. Bi-Salz) sind im Verhältnis 1 : 100000 beigemengt. Die Präparate werden vor jedem Vers. 8 Stdn. lang im Dunkeln bei 25° gehalten, dann bei verschiedenen Tempp. verschieden lange hellem Tageslicht (nie Sonnenlicht) ausgesetzt. Durch besondere Verss. wird festgestellt, daß keine Oxydation eintritt. — Nach allen Belichtungen wird eine Wrkg. auf das Goldblattelektroskop konstatiert. Bei gleicher Expositionszeit hat die chem. Natur des Sulfids keinen Einfluß auf die Entladungsgeschwindigkeit. Die von Gallagher an komplizierten organ. Stoffen beobachteten Ermüdungserscheinungen (immer kleinere Entladungsgeschwindigkeiten, wenn man das Elektroskop neu auflädt, ohne die Substanz neu zu ex-

ponieren) treten auch hier auf. Der Einfluß der Temp. bei der Exposition auf die photoelektr. Begleiterscheinungen ist Null. Die Bildungstemp. hingegen ist von großem Einfluß auf die phototropen Eigenschaften des Systems. Bei den komplizierten organ. phototropen Stoffen, die bei gewöhnlicher Temp., u. bei den einfachen anorgan., die bei hohen Tempp hergestellt sind, wird die Phototropie durch Wärme erheblich verstärkt, solange die Temp. gewisse Grenzen nicht überschreitet. (Anales soc. espanola Fis. Quim. **20.** 601—5. 1922. Madrid.) W. A. Roth.

## $A_2$ Elektrochemie. Thermochemie.

**E. Dubois**, *Untersuchungen über das Minimumpotential elektrischer Entladungen in verdünnten Gasen.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences **173.** 224. 293. **175** 947 vgl. C. **1921.** III. 1493. **1922.** I. 1215. **1923.** I. 276.) Nachzutragen bezw. zu berichtigen ist: 1. Es werden die Charakteristiken (Abszisse = Stromstärke, Ordinate = Spannung) in der Nähe des Minimumpotentials bestimmt u. darauf hingewiesen, daß nur die absteigenden Äste eine wohl definierte Bedeutung haben. 2. Die Höhe des Minimumpotentials ist ausschließlich von der Kathode abhängig. 3. Die Minimumpotentiale in $H_2$ sind für frische (mit Salzen oberflächlich verunreinigte, Zustand A) u. für gereinigte (durch einen dauernden Stromdurchgang, Zustand B, bezw. durch Erhitzung, Zustand B') Drähte, wenn die Messinganode im Abstande von 9,65 mm war:

| Druck in mm Hg | W | | | Cu | | Pt | | | Mo | | Pd | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | A | B | B' | A | B | A | B | B' | A | B' | A | B' |
| 0,5 | 385 | — | 690 | — | — | 290 | — | 670 | — | 665 | 426 | 680 |
| 0,7 | ca. 300 | 480 | 515 | 280 | 489 | 240 | 481 | 481 | 276 | 500 | 324 | 512 |
| 1,0 | 248 | — | 408 | — | — | 230 | — | 400 | — | 402 | 279 | 398 |
| 1,5 | ca. 245 | 353 | 360 | 230 | 362 | 224 | 359 | 361 | 225 | 361 | 262 | 356 |
| 2,0 | 243 | — | 349 | — | — | 227 | — | 349 | — | 353 | 265 | 346 |
| 2,8 | ca. 263 | 346 | 351 | 245 | 359 | 240 | 353 | 354 | 240 | 355 | 274 | 352 |
| 10 | 352 | 427 | 445 | 335 | 440 | 332 | 442 | 442 | 325 | 435 | — | — |
| 20 | 428 | 526 | 545 | 427 | — | 427 | 536 | 537 | 432 | 532 | — | —. |

Der Vergleich von B- u. B'-Werten lehrt, daß der B-Zustand einheitlich ist u. dem reinen Metall entspricht. In $CO_2$ sind die V(—) u. V(+) Werte für W (gereinigt):

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Druck in mm Hg . . | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 0,6 | 0,7 | 1,5 | 2,8 |
| V(—) . . . . . | 600 | 548 | 523 | 509 | 513 | 533 | 605 |
| V(+) . . . . . | 572 | 578 | 590 | 620 | 668 | 725 | 844. |

Ähnliche Tabelle ergibt sich auch für die Luft. 4. Die in der Kathode okkludierten Gase ändern das Potential nur unbeträchtlich, eine Beimengung des $H_2$ zu Pd setzt aber sein Minimumpotential stark herab. 5. Der Zusammenhang der Erscheinung mit glühelektr. Erscheinungen wurde diskutiert. (Ann. de Physique [9] **20.** 113—240. 1923.) Bikerman.

**R. Bär, M. von Laue** und **Edgar Meyer**, *Über den niedervoltigen Lichtbogen in Helium.* Vff. wiederholten die Verss. von Davies (Proc. Royal Soc. London, Serie A. **100.** 599; C. **1922.** III 224) u. von Compton, Lilly u. Olmstead (Physical Review **16.** 282; C. **1921.** IV. 330) bezüglich des „abnorm niedervoltigen" Bogens, d. i. des Bogens, welcher bei den Spannungen unterhalb der Anregungsspannung nicht erlischt. Es wurden reproduziert das Zünden des Bogens bei oder oberhalb 20 Volt, die Minimalbogenspannung von 10,5 Volt, teilweise negative Charakteristik u. Hysteresisschleifen, plötzliche Sprünge von Strom u. Spannung, die von sichtbaren Veränderungen des Bogens begleitet waren. Um zu einer Erklärung der Tatsachen zu gelangen, stellten Vff. folgendes fest. Sind die Elektroden

mit den Polen einer 13-Volt-Batterie direkt verbunden, so erlischt der Bogen augenblicklich; ist zwischen der Batterie u. dem Bogen eine Selbstinduktion von 5 Henry eingeschaltet, so brennt der Bogen; eine Anlegung der Kapazität (2 $\mu F$) an die Elektroden ist ohne Einfluß. Die Selbstinduktionsspule erzeugt (während des Brennens) in einer zweiten induktiv gekoppelten Selbstinduktion mit Telephon vernehmbare Töne. Der abnorme Bogen verdankt also sein Zustandekommen den im Schaltungskreis zirkulierenden Schwingungen. Die Amplitude dieser Schwingungen wurde mittels einer parallel geschalteten Verstärkerröhre, durch welche der zu messende Strom floß, ermittelt; es wurde, den theoret. Erwartungen gemäß, gefunden, daß die Maximalspannung mindestens 22 Volt betrug. — Die ursprüngliche Anordnung, die keine absichtlich eingeschaltete Selbstinduktion besaß, enthielt dennoch Widerstände, deren Selbstinduktion 0,05—0,1 Henry war; dadurch wurden die Schwingungen ermöglicht. Bei passender Selbstinduktion u. Kapazität brennt der Bogen auch bei 6 Volt. — Die Tonhöhe der Schwingungen wird durch eine Verstärkung des Glüh- oder Lichtbogenstromes, durch Verminderung des Elektrodenabstandes u. durch Erhöhung des He-Gasdruckes herabgesetzt. — Die Frequenz der Schwingungen ist $3{,}10^4$ bis $3{,}10^5$ sec.$^{-1}$ (Ztschr. f. Physik **20**. 83—95. 1923. Zürich, Univ.) Bikerman.

**Kurt Peters**, *Über eine Bestätigung des Faradayschen Gesetzes an Lithiumhydrid.* Vf. wiederholt Verss. von Moers (vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **113**. 179; C. **1921**. I. 557), *LiH* im Schmelzfluß zu elektrolysieren, u. erzielt Ergebnisse, die eine gute Übereinstimmung (99,5%) mit dem Faradayschen Gesetz zeigen, nachdem der Kunstgriff angewandt wird, den bei der Elektrolyse u. durch Dissoziation entstehenden $H_2$ unter niederem Druck fortlaufend abzupumpen. Die $H_2$-Menge wird indirekt bestimmt u. späterhin auch vermittelst einer besonderen Anordnung direkt gemessen. Statt der früheren Verss. mit geschmolzenem LiH elektrolysierte es Vf. in erstarrtem krystallisierten Zustande bei 550—650°. Die kathod. Li-Abscheidung wies Vf. analyt. nach. Die Vers.-Resultate sind in zahlreichen Tabellen wiedergegeben u. führen Vf. zu der bestimmten Annahme, daß der H im LiH die Rolle eines Halogens vertritt. Die Hydride der Alkalimetalle sind im Aufbau strenge Analoga der Alkalihalogenide. Die Dissoziationsspannungen des LiH erwiesen sich als entstellt durch eine vermutlich geringe Löslichkeit des Li im LiH. Vf. nimmt 2 Reihen von Drucken auf, die stationären bei Ggw. von Li u. diejenigen Drucke, die denen des Hydrids nach Abdissoziation einer differentiellen $H_2$-Menge entsprechen. Vf. hält es für ausgeschlossen, daß Li u. LiH vollkommene Reihen fester Lsgg. miteinander bilden. — Erwähnt sei noch die Beobachtung des Vfs., daß geschmolzenes *Li* scheinbar ziemlich leicht Eisen zu durchdringen vermag, merkwürdigerweise gewinnt das Fe diese Durchdringbarkeit erst, wenn es eine gewisse Zeit mit dem Li in Berührung war. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **131**. 140—72. 1923. Berlin, Univ.) Ulmann.

**P. P. Fedotieff**, *Die technische Elektrolyse des geschmolzenen Karnallits* (nach Verss. von **N. Woronin**). Der zu den Unterss. erforderliche *Karnallit* wurde künstlich dargestellt durch Zusammenschmelzen von $MgCl_2 + 6H_2O$ u. KCl. Nach Entwässern der Schmelze in einem rotglühenden Graphittiegel wurde ein Prod. mit heller oder hellgelber Farbe erhalten. Die Entwässerung des als Zusatz bei der Elektrolyse erforderlichen $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ geschah durch Erhitzen eines Gemisches von diesem + $NH_4Cl$. Der zur Elektrolyse benutzte App. bestand aus einem Chamottezylinder, mit einer Asbestscheibe bedeckt, durch die ein Gußeisentiegel in den Zylinder eingesenkt wurde. Durch den Asbestdeckel des Eisentiegels wurde ein Tonzylinder als Diaphragma eingeführt, dessen Boden meistens 6 Löcher enthielt. In das Diaphragma tauchte die Kohleanode. Zur Trennung des Metalls vom Elektrolyten war die Filtration durch ein eisernes Netz vorteilhaft: nach Beendigung

der Elektrolyse wird der Tiegel etwas stärker erhitzt u. die Anode aus dem Diaphragma entfernt; zwischen 670—690° steigt Mg zur Oberfläche (kenntlich durch schwache Detonation), worauf die Heizung abgestellt u. der Tiegelinhalt, sobald er auf 600° abgekühlt ist, durch ein eisernes Netz gegossen wird, auf dem das feste Mg zurückbleibt. Durch Verss. bei 700° u. Stromdichten von 0,068—0,42 Amp./qcm wurde festgestellt, daß von 20—80 Amp. die Stromausbeute konstant ca. 60% beträgt. Durch allmähliche Zugabe eines Gemisches von $MgCl_2$ u. Karnallit wurde die Stromausbeute auf 70% gebracht (Energieverbrauch pro kg Metall 27,5 Kilowatt), Erhöhung der Temp. wirkte ungünstig. Bei 800° wurde die Stromausbeute zu 65% bei einem Energieverbrauch von 34 Kilowatt gefunden. Besonders günstige Resultate wurden bei Elektrolysen unterhalb des F. des Mg (650°) u. Zusatz eines $MgCl_2$-Karnallitgemisches erhalten: Stromausbeu e 85% bei einem Energieverbrauch von 24 Kilowatt. Dieses günstige Ergebnis ist auf das oben erwähnte „Diaphragma mit Einschnitt" zurückzuführen. Dieses verursacht lokale Vergrößerung des Widerstandes u. lokale Überhitzung des Elektrolyten. Die beste Stromausbeute wurde erzielt, wenn der 7 cm Durchmesser betragende Boden des Diaphragmas 12 Löcher (6 qcm) enthielt. Zugabe von 1% $CaF_2$ wirkt günstig, indem sich das oft schwammig absetzende Metall leicht zu einem Regulus umschmelzen läßt. Ein Zuschlag von 5% MgO behindert nicht die Erzielung guter Stromausbeuten. Bei Verwendung ungenügend entwässerten Karnallits sinkt die Stromausbeute auf 68%. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **130**. 25—38 1923. St. Petersburg, Polytechn. Inst.) Haberland.

**P. P. Fedotieff**, *Eisenoxyde als Material für unlösliche Anoden* (nach Verss. von **T. Petrenko**). Zur Herst. unl. Anoden aus Fe ist die Oxydation mittels Wasserdampf bei 1000—1100° am geeignetsten; hierbei wird eine völlige Homogenität der Struktur der Krystalle erzielt. Bei 6-stdg. Oxydation werden so Oxydschichten von 5 mm Dicke erhalten. Oxydschichten von prakt. ausreichender Dicke u. mikrokrystallin. Struktur werden durch 18-stdg. Oxydieren erhalten; die Dicke der Eisenstäbe muß dabei so groß sein, daß ein Metallkern zurückbleibt, der der Elektrode Festigkeit verleiht u. die Stromzuleitung fördert. Elektrolyse konz. NaCl-Lsg. mittels dieser Elektroden ergab, daß solche Anoden als prakt. unveränderlich angesehen werden können. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **130**. 47—50. 1923. Petrograd, Polytechn. Inst.) Haberland.

**S. J. Bircher** und **William D. Harkins**, *Der Einfluß von Druck auf die Überspannung.* Das Potential einer Elektrode, an der Wasserstoff in Freiheit gesetzt wird, ist weitgehend unabhängig von dem Partialdruck des $H_2$, nimmt dagegen etwas ab bei Verringerung des Gesamtdruckes über der Lsg. Der Grund hierfür ist in der Ausdehnung der Gasblasen u. der damit verbundenen teilweisen Abschirmung der Elektrode, sowie in dem durch die schnellere Gasentw. bedingten Durchrühren der Fl. zu suchen. Die Überspannung, gemessen gegen eine reversible $H_2$-Elektrode, steigt mit der Abnahme des Drucks. Parallel damit geht eine Potentialabnahme der $H_2$-Elektrode. Zwischen 760 mm u. 11 mm ändert sich die Überspannung um ca. 50 Millivolt. — Wenn die Gasblase, die sich meist auf der Kuppe des Hg-Meniskus in verd. $H_2SO_4$ befindet, wächst, so steigt die Überspannung, um plötzlich abzufallen, sowie die Blase sich losgelöst hat. Aus den Verss. geht hervor, daß die Oberflächenspannung der Fl. von ziemlichem Einfluß auf die Überspannung ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. **45**. 2890—98. Chicago [Ill.], Univ.) Herter.

**J. N. Pearce** und **A. R. Fortsch**, *Die freie Verdünnungsenergie und die Aktivität der Ionen von Jodwasserstoff in wässeriger Lösung.* Die EK. der Kette $H_2$ | HJ, AgJ | Ag wird bei 25° unter Berücksichtigung aller Korrekturen auf 0,04 Millivolt genau gemessen bei Konzz. des HJ von 0,05-n. bis 0,25-n. u. aus diesen Werten die Abnahme der freien Energie u. des Wärmeinhalts berechnet.

Aus den Zahlen, die sich für die Überführung von 1 Mol. HJ von verschiedenen Konzz. auf genau 0,005-n. ergeben, wird das geometr. Mittel der Aktivitätskoeffizienten der Ionen von HJ ermittelt u. in bis zu 0,05-n. Lsg. praktisch gleich den Koeffizienten von HCl gleicher Konz. gefunden, wie sie von LEWIS u. RANDALL (Journ. Americ. Chem. Soc. **43**. 1112; C. **1922** III. 316) u. NOYES u. MAC INNES (Journ. Americ. Chem. Soc. **42**. 239; C. **1920**. III. 3) angegeben werden. Die Ionen Cl′ u. J′ haben also in äquivalenten Konzz. ihrer Salze die gleiche Aktivität. Daß die Werte für Br′ u. Cl′ gleich sind, ist bereits früher (PEARCE u. HART, Journ. Americ. Chem. Soc. **43**. 2483; C. **1922**. I. 918) nachgewiesen worden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **45**. 2852—57. 1923. Jowa, Univ.) HERTER.

**L. Pissarshewski** und **M. Rosenberg**, *Das Elektron in der Chemie der Lösungen und in der Elektrochemie.* IV. *Der wahre und der beobachtete Reaktionsstrom.* (I—III. vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **54**. 533; C. **1923**. III. 972.) Dem l. c. beschriebenen von in der Lsg. wandernden Elektronen herrührenden Strom überlagert sich der Strom, der bei der Ionisierung der Metallionen der Elektroden, die durch einströmende Elektronen bewirkt wird, zustande kommt. Bei Pt-Elektroden überwiegt dieser Strom den wahren Reaktionsstrom (benutzte Rkk.: $Fe''' + J' = Fe'' + J$; $2S_2O_3'' + 2J = S_4O_6'' + 2J'$), bei Kohle- u. namentlich bei Graphitelektroden tritt der wahre Strom zu Tage. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **54**. 734—66. 1922/23.) BIKERMAN.

**Alfred Gillet**, *Untersuchungen über Elektrodiffusion* (*Ionenwanderung*). Vf. elektrolysiert eine Gallerte, die neben W. 3% $Na_2SO_4$ u. 10% *Gelatine* enthält, zwischen Pt-Elektroden. Dauer: 6—12 Stdn., Spannung: 3,5 Volt. Nach der Elektrolyse wird die Gallerte parallel zu den Elektroden zerschnitten. In den Bruchstücken werden die Bestandteile untersucht. Der Stromtransport scheint allein durch die Kationen vor sich zu gehen. Die Konz.-Kurven des freien NaOH an der Kathode u. des gesamten $Na^{\cdot}$ an der Anode sind von gleicher Art wie die entsprechenden Kurven der einfachen Diffusion, die Konz.-Kurven der freien $H_2SO_4$ an der Anode u. des gesamten $SO_4''$ an der Kathode weichen von den entsprechenden Diffusionskurven stark ab. Die Geschwindigkeit der Kationen ändert sich mit der Stromdichte, die der Anionen ist davon unabhängig. Die Elektrodiffusion in Richtung zur Anode zeigt die Erscheinung der Molekularanaphorese. Es werden nicht nur $SO_4''$, sondern auch alle Moll. des Elektrolyten mit Einschluß von NaOH mitgeschleppt. Dafür spricht die Diffusionskurve des NaOH u das Verh. des Anionenstroms. Schließlich beobachtet Vf. Sekundärerscheinungen wie Elektroosmose gegen die Kathode, Adsorptionserscheinungen, Wrkgg. des Ampholytcharakters der Gelatine u. Viscositätseinflüsse. (C. r. d. l'Acad. des sciences **177**. 261—63. 1923.) K. LINDNER.

**James William Mc Bain** und **Richard Charles Bowden**, *Die Konstitution von Seifenlösungen. Wanderungsdaten für Kaliumoleat und Kaliumlaurat.* (Vgl. NORRIS, Journ. Chem. Soc. London **121**. 2161; C. **1923** I. 1622.) Vff bestimmen die Wanderungsgeschwindigkeiten nach HITTORFS Methode. Der App. besteht aus 3 miteinander verbundenen U-Röhren. Zwischen die Seifenlsgg. wird zur Vermeidung störender Rkk. eine Schutzlsg. von $K_2SO_4$ geschaltet. Die Konz.-Änderungen werden durch 7 Teilungen nach der Elektrolyse verfolgt. Die Messungen werden an *K-Oleat* in W. u. *K-Laurat* in W. u. wss. Glycerinlsgg. von 4 u. 4,5% bei 18° ausgeführt. Die n. Überführungszahl für die K-Salze hochmolekularer organ. Säuren 0,24 wird nur in sehr verd. Lsgg. der niederen Seifen (0,05-n. K-Laurat) erreicht, in denen auch auf anderem Wege nachgewiesen wurde, daß einfache krystalloide Seife vorliegt. In den anderen Seifenlsgg. liegen die Überführungszahlen höher. Die Werte variieren zwischen 0,48 für 1-n. K-Lauratlsg. in 4,5%ig. Glycerin-W.-Gemisch u. 0,75 für 0,25-n. K-Oleatlsg. in W. Das Ergebnis steht

mit der höheren Beweglichkeit der Ionenmicelle im Einklang, die ebenso gut leitet wie das K-Ion. Aus den Überführungszahlen u. den früheren Beobachtungen der Ultrafiltration ergibt sich, daß der Hauptteil der neutralen kolloidalen Seife nicht in der Ionenmicelle enthalten ist, sondern unabhängig davon als neutrale Micelle existiert. Aus den Überführungszahlen für Glycerin folgt, daß für die Hydratation höchstens eine Korrektur von 0,1 Einheiten in Frage kommt. Die Ggw. von Glycerin verkleinert merklich die Menge des anwesenden Kolloids. (Journ. Chem. Soc. London **123** 2417—30. 1923. Bristol, Univ.) K. LINDNER.

**Erich Rumpf**, *Das Verschwinden des Benedicks-Effektes im Vakuum.* Vf. hält den Benedicks-Effekt, die Erzeugung stromliefernder Potentialdifferenzen allein durch Temp.-Differenzen, nicht wie BENEDICKS (vgl. Ann. der Physik [4.] **62**. 185; C. **1920**. III. 228) für einen thermoelektr. Homogeneffekt, sondern zum größten Teil für einen Gaseffekt, d. h. die stromliefernden Potentialdifferenzen sollen von einem heterogenen Thermoelement herrühren, das aus einem gasärmeren, heißeren u. einem gasreicheren Metallstück besteht. Die geheizte „Lötstelle" wird durch das schroffe Temp.-Gefälle gebildet. Vf. begründet seine Ansicht durch folgende Punkte: Erstens lassen alle diesbezüglichen Beobachtungen diese Deutung zu. Zweitens bestätigen Unterss. über den Benedicks-Effekt an Pd in Luft, Leuchtgas- u. Wasserstoffatmosphären diese Ansicht. Ferner hat sich bei Beststt. dieses Effektes an Cu im luftverd. Raum deutlich eine Abhängigkeit der Galvanometerausschläge vom Gasdruck gezeigt. Bei einem Druck von 2 mm Hg ist der Effekt halb so groß, bei 0,0002 mm Hg $^1/_{10}$ so groß wie bei Atmosphärendruck. (Physikal. Ztschr. **24**. 437—38. 1923. Graz.) JOSEPHY.

**René Lucas**, *Magnetische Drehungsmomente und magnetische Orientierung der Moleküle.* Die von der Wärmeenergie herrührende Drehung der Moll. muß berücksichtigt werden, wenn man die Frage des magnet. Momentes erörtert, weil die Rotation der Elementarladungen mit dem Mol. ebenso magnet. wirksam ist, als die Rotation im Mol. (C. r. d. l'Acad. des sciences **177**. 950—52. 1923.) BIKERMAN.

**B. Cabrera** und **S. Piña**, *Einfluß der im Komplex versteckten Anionen auf die Magnetisierungskonstante der Kationen $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ und $(Cr_2O)^{IV}$.* Während sich D., Brechungsvermögen, elektr. Leitfähigkeit von hydratisiertem $CrCl_3$ mit der Zeit stark ändern (Recourasche Umsetzung), bleibt die Magnetisierungskonstante so gut wie unverändert. Die Vff. stellen ein *nichtleitendes Chromisulfat* her, aus dem mit der Zeit $SO_4''$-Ionen abgespalten werden, wodurch das Leitvermögen dementsprechend steigt, während die Curiesche Konstante in 3 Tagen keine systemat. Änderung aufweist: violette u. grüne Lsgg. sind magnet. gleich. — Anders bei Salzen von $[Cr_2O]^{IV}$. Drei Lsgg. von $[Cr_2O](SO_4)_3 \cdot 6H_2O$, die anfangs kein $SO_4''$-Ion enthalten, nach 120—330 Stdn. 1,2 Ionen, zeigen deutlich steigende Magnetisierungskonstanten. Keine der untersuchten Veränderungen (Freiwerden von $SO_4''$, elektr. Leitfähigkeit, Magnetisierungskonstante) gehorcht einem einfachen Exponentialgesetz. Die kinet. Gleichungen für die Umwandlung:

$$[(SO_4)_2Cr_2O] \longrightarrow SO_4[SO_4Cr_2O] \longrightarrow (SO_4)_3[Cr_2O]$$

werden entwickelt u. die Konstanten für die beiden Teilrkk. $k_1$ u. $k_2$ für die best. untersuchte Lsg. approximativ (graphisch) aus dem zeitlichen Anstieg der $SO_4''$-Konz. abgeleitet, doch bleiben Differenzen, die die Versuchsfehler übersteigen; voraussichtlich ist die Komplexität noch größer, als in obiger Formel angenommen. Nimmt man die beobachteten $SO_4''$-Konzz. als richtig an, so kann man nach der Mischungsrechnung die Curieschen Konstanten für die drei Molekelarten ableiten; der so berechnete zeitliche Gang der Magnetisierungskonstanten stimmt bei zwei Lsgg. mit dem Befund gut überein. Man erhält für das Salz $[(SO_4)_2Cr_2O]$ die Konstante 1,56, für das Salz $SO_4[SO_4Cr_2O]$ die Konstante 1,59, während die Konstanten für das dritte Salz zwischen 1,72 u. 1,82 schwanken (in der ersten Lsg., deren Unters. mehr einem Vorvers. entsprach, erhält man nach einem kombinierten Rechen-

verf. die Werte 1,57, 1,61 u. 1,80). Die Konstanten für das erste (nichtleitende) Salz sind ident., unabhängig davon, ob man die Ausgangsprodd. in der Kälte oder durch Eindampfen auf dem Wasserbade hergestellt hat, wobei bas. Salze entstehen können; namentlich für das Endprod. mit 2 $SO_4''$-Ionen sind die Werte von der Art der Herst. deutlich abhängig. Für das in der Kälte dargestellte Salz nähern sich die Konstanten den für die violetten $Cr^{III}$ Salze erhaltenen. Die Umwandlung des nichtleitenden Salzes in das mit einem $SO_4''$-Ion geht rasch vor sich, die nächste langsam. Die Temp. scheint von starkem Einfluß zu sein. Doch ist in allen drei Fällen die chem. Definition der gel. Salze unsicher, u. es ist leicht möglich, daß man es mit Gemischen verschiedener Salze zu tun hat; von anderer Seite werden kleinere magnet. Konstanten für obige Salze angegeben. (Anales soc. espanola Fis. Quim. **20**. 509—18. 1922. Madrid, Lab. de Invest. Fis.) W. A. ROTH.

## $A_3$ Kolloidchemie.

**W. R. Hess**, *Viscosimetrische Untersuchungen an lyophilen Kolloiden.* Vf. verteidigt seine Arbeiten gegen die Kritik von DE JONG (Rec. trav. chim. Pays-Bas **42**. 1; C. **1923**. I. 1103). Auch er fand, daß die Viscositätsbestst. an hydrophilen Kolloiden der Druckabhängigkeit Rechnung tragen müssen, so daß für das Maß der inneren Reibung nur eine Zahl angesprochen werden darf, welche in einem Druckgebiet erhoben wird, wo der Viscositätswert vom Druckgefälle unabhängig erscheint (vgl. Kolloid-Ztschr. **27**. 154; C. **1921**. I. 345.) (Rec. trav. chim. Pays-Bas **42**. 1097—1103. 1923. Zürich, Univ.) BIKERMAN.

**A. V. Hill**, *Membranpotentiale und kolloidales Verhalten.* (Vgl. HITCHCOCK, Journ. Gen. Physiol. **5**. 661; C. **1924**. I. 283.) Nach der inzwischen erfolgten Klärung handelt es sich bei der Kritik um ein Mißverständnis. (Journ. Gen. Physiol. **6**. 91. 1923. Manchester, Univ.) WOLFF.

**David I. Hitchcock**, *Membranpotentiale und kolloidales Verhalten.* (Vgl. vorst. Ref.) Wenn keine Theorie vorgeschlagen werden kann, die die Beobachtungen besser erklärt als die Donnansche, so muß die ursprüngliche Annahme von LOEB wieder aufgenommen werden, daß in diesem Falle die Donnansche Theorie anwendbar ist. (Journ. Gen. Physiol. **6**. 93. 1923. ROCKEFELLER-Inst.) WOLFF.

**A. W. Dumanski**, *Eigenschaften des kolloiden Vanadinpentoxyds.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **54**. 703—33. 1922/3. — C. **1924**. I. 286.) BIKERMAN.

**A. Boutaric** und **M. Vuillaume**, *Untersuchungen über das Absorptionsspektrum des Arsensulfidsols.* Die *Sole des* $As_2S_3$ folgen nicht den Gesetzen für die Absorption kolloidaler Lsgg. farbloser Micellen in W. Die experimentell bestimmte Kurve $J = f(\lambda)$ — $J$ ist die Intensität des Strahlenbüschels nach der Absorption — gemäß RALEIGHs Gesetz liegt unterhalb der theoret. Die Absorption ist offenbar die Resultante aus einer Absorption durch Diffusion, die dem Gesetz RALEIGHs folgt, u. einer selektiven Absorption. (C. r. d. l'Acad. des sciences **177**. 259—61. 1923.) K. LINDNER.

**Panchanan Bose**, *Über den vermeintlichen Kolloidcharakter der Lösungen des Chloroforms und einiger seiner Verwandten.* Vermittelst der Prüfung des Tyndallphänomens, am Ultramikroskop, der Gefrierpunktserniedrigung, der Diffusion in Gelatine, durch Membranen sowie auf Ultrafiltration konnte gezeigt werden, daß *Chlf.*, $CH_2Cl_2$, $CCl_4$, $CH_2Cl \cdot CH_2Cl$, $CHCl_2 \cdot CHCl_2$, $CCl_4$ sich in ihren wss. Lsgg. wie molekulardisperse Verbb. verhalten. Die Annahme von TRAUBE u. KLEIN (Biochem. Ztschr. **120**. 111; C. **1921**. III. 1211), daß es sich um kolloide Lsgg. handelt, läßt sich demnach experimentell nicht stützen. (Biochem. Ztschr. **141**. 269—73. 1923. Berlin, Univ.) WOLFF.

**Felix Michaud**, *Elektrische Eigenschaften der Gallerten.* An den schon früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **176**. 1217; C. **1923**. III. 1248) untersuchten *Gallerten*

stellte Vf. fest, daß man beim Eingießen der b. Gallert in ein Glasrohr u. darauffolgendem Abkühlen bei Ausübung eines Druckes auf ein Ende eine Potentialdifferenz (bei Einstecken unpolarisierbarer Elektroden an beiden Enden) beobachten kann. Bei Verss. an *Gelose* waren bei Druckdifferenzen von $^1/_{10}$ at. die Potentialdifferenzen von der Größe des Millivolts, u. der Sinn des elektr. Feldes war entgegengesetzt demjenigen des Druckabfalls. Potential- u. Druckgefälle sind Funktionen voneinander, für welche Beziehung Vf. die Bezeichnung mechanoelektr. Koeffizient vorschlägt. Dieser dürfte eine große Rolle spielen bei der Entstehung der elektr. Polarisation der porösen Wände u. Glieder tier. u. pflanzlicher Natur wie auch bei der physiol. Fortpflanzung der Nervenreize. (C. r. d. l'Acad. des sciences **177.** 30—32. 1923.) Behrle.

**The Svedberg** und **J. Burton Nichols**, *Bestimmung von Größe und Größenverteilung von Partikeln durch Zentrifugalmethoden.* Es wird eine besondere Zentrifuge beschrieben, die gestattet, das zu untersuchende Sol während des Vers. zu beobachten, u. die so eingerichtet ist, daß bei einer bestimmten Stellung des Zentrifugiergefäßes ein Lichtstrahl durch dasselbe auf eine photograph. Platte fallen kann. Die Verschiebung der Grenzlinie des Sols u. die Änderung der D. läßt sich aus den Aufnahmen photometr. ermitteln. Eine im Original abgeleitete Modifikation der Stokesschen Gleichung gestattet die Berechnung des Radius der Teilchen. Zum Vergleich wurde dieser außerdem ultramikroskop. bestimmt. Für 2 *Au-Sole* wurde gefunden $r = 20{,}9$ bezw. $32{,}6\ \mu\mu$ statt ultramikroskop. $21{,}8$ bezw. $33{,}5\ \mu\mu$, für ein $As_2S_3$-*Sol* $73{,}7$ statt $74{,}0\ \mu\mu$. Bei $BaSO_4$ (aus $Ba(CNS)_2$ u. $(NH_4)SO_4$ bei Ggw. von K-Citrat) bildete sich eine scharfe, von den größeren Teilchen u. eine unscharfe, von den kleinsten Partikeln herrührende Grenzschicht aus; $r$ ergab sich zu 151, ultramikroskop. zu $93{,}3\ \mu\mu$, wobei zu beachten ist, daß infolge der geringen Lichtzerstreuung des $BaSO_4$ die ultramikroskop. Best. sehr schwierig ist. Bei einer ziemlich homogenen *Tonerde* traten ebenfalls 2 Grenzlinien auf, gemessen wurde $r = 39{,}4\ \mu\mu$, wahrscheinlich den kleinsten Teilchen entsprechend, statt $49{,}4$. Schließlich enthält die Arbeit die Beschreibung einer Methode bei sehr ungleicher Teilchengröße u. die Ableitung einer Formel für $r$ in diesem Fall, die genauer als die früher (Svedberg u. Rinde S. 287) angegebene ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. **45.** 2910—17. 1923. Madison [Wisc.], Univ.] Herter.

**F. E. Bartell** und **D. C. Carpenter**, *Die anomale Osmose von Elektrolytlösungen mit Kollodiummembranen.* III. *Die Wirkung des Umrührens der Lösungen.* (II. vgl. S. 463.) Zu den Verss. diente die früher (Journ. Physical Chem. **27.** 101; C. **1923.** III. 281) beschriebene osmot. Zelle. Das Umrühren erfolgte durch zwei Metallkugeln, die sich in jeder der Abteilungen der durch einen mechan. Antrieb langsam bewegten Zelle hin- u. herbewegten. Untersucht wurden $K_4Fe(CN)_6$, $K_2SO_4$, KCl, $CaCl_2$, $AlCl_3$, außerdem auch Saccharose. Die Kurven, welche die Osmose in ihrer Abhängigkeit von der Konz. der Lsgg. darstellen, sind bei den K-Salzen N-förmig, u. zwar ist diese Form bei den Verss., bei denen gerührt wurde, schärfer ausgeprägt, als wenn die osmot. Zelle nicht bewegt wurde. Der Einfluß war besonders beim KCl, $CaCl_2$ u. $K_2SO_4$ sowohl hinsichtlich des Anfangs- als des Maximalwertes der Osmose bemerkbar, während beim $AlCl_3$ der Anfangswert u. beim $K_4Fe(CN)_6$ der Maximalwert infolge des Umrührens kleiner wurden. Ist die Konz. der Elektrolytlsgg. $> 0{,}1$ molar, so ist das Umrühren ohne nennenswerten Einfluß auf den Anfangs- u. den Höchstwert der Osmose. Bei der Saccharose wird der Anfangsbetrag der Osmose erhöht, der Höchstbetrag aber vermindert. Die Versuchsergebnisse sind mit der Annahme im Einklang, daß das Auftreten der N-förmigen Kurven bei der Osmose durch eine Kollodiummembran zumeist durch das Hindurchtreten des gel. Stoffes durch die Membran veranlaßt wird. Die Menge des durch die Membran hindurch diffundierten Salzes wurde aus der Leitfähig-

keit der Lsg. ermittelt. Auch hier machte sich der Unterschied in der Salzmenge, die in der ruhenden u. in der bewegten Zelle durch die Membran tritt, besonders bei verd. Lsgg. bemerkbar, ist aber bei konz. Lsgg. größer als bei verd., ohne daß er jedoch, außer in zwei Fällen beim $CaCl_2$, proportional der Konz. wächst. Bei gleichem Kation hängt die Menge des durch die Scheidewand hindurchtretenden Elektrolyten von der Wertigkeit des Anions, bei gleichem Anion von der Wertigkeit des Kations ab. Bei den K-Salzen ist $Cl' > SO_4'' > Fe(CN)_6''''$, bei den Chloriden $K^{\cdot} > Ca^{\cdot\cdot} > Al^{\cdot\cdot\cdot}$. (Journ. Physical Chem. **27**. 346—55. 1923.) BÖTTGER.

**Philip Finkle, Hal D. Draper und Joel H. Hildebrand,** *Die Theorie der Emulsifikation.* Stabile Emulsionen von nicht vollkommen mischbaren Fll. in einander erhält man nur bei Ggw. sogenannter Emulsifikatoren. Für deren Wrkg. existieren mehrere Theorien, die kurz angegeben werden. — Es werden Verss. an den Systemen *W.-Bzl.*, *W.-Xylol* u. *W.-Hexan* angegeben mit den *Stearaten* u. *Oleaten* von *Cs*, *K*, *Na*, *Ca*, *Ag*, *Mg*, *Zn*, *Al* u. *Fe* als Emulsifikatoren. Nur die Alkaliseifen geben Emulsionen von organ. Fl. in W., die übrigen solche von W. in der organ. Fl. Die Neigung zur B. des Systems organ. Fl. in W. nimmt in der obigen Reihenfolge der Metalle ab. Es wird hiernach angenommen, daß die Seifenmoleküle sich mit dem Metall zum W., mit der KW-stoffkette zur organ. Fl. orientieren. Deren Oberfläche wird demnach um so mehr konvex sein, d. h. um so kleinere u. also stabilere Tröpfchen bilden, je größer das Atomvol. des Metalls ist. Vermehren sich mit steigender Valenz des Metalls die KW-stoffketten, so wird die Oberfläche der organ. Fl. konkav, es entsteht eine Emulsion von W. in der organ. Fl. Dasselbe tritt ein bei Metallen mit sehr kleinem Atomvol., wie Ag. — Es wird wahrscheinlich gemacht, daß bei festen Emulsifikatoren, z. B. Lampenruß, die B. des einen oder anderen Systems von dem Oberflächenwinkel der beiden Fll. an dem festen Körper abhängt. Weicht er von 90° ab, so ergibt sich eine Krümmung der Oberfläche nach der einen oder anderen Seite u. die B. einer Emulsion wird ermöglicht. (Journ. Americ. Chem. Soc. **45**. 2780—88. 1923. Berkeley [Cal.], Univ.) HERTER.

**Vladimir Morávek,** *Über chemische Sorption.* (Vgl. LANGMUIR, Journ. Americ. Chem Soc. **40**. 1361; C. **1919**. I. 900; TRAUBE u. KLEIN, Kolloid-Ztschr. **29**. 236; C. **1922**. I. 233) Einleitend werden zwei Hauptrichtungen der gegenwärtig geltenden Theorien der Sorption unterschieden u. referierend besprochen. Vf. untersucht die Wrkg. einer gel. Phase auf eine feste, als Sorbens wirkende Säure, u. zwar in einem Medium, in welchem Sorbens u. Reaktionsprod. unl. sind, zwecks Ausschaltung der Hydratation. Die Versuchsergebnisse über die Sorption von *Brucin* an d-Weinsäure (Lösungsm. 1. Bzl, 2. Toluol), von $Ba(OH)_2$ auf Abietinsäure (Lösungsm. $CO_2$-freies W.), von $NH_3$ auf AgCl (Lösungsm. Bzl.) sind aus 5 Tabellen ersichtlich u. graph. veranschaulicht. In Tabelle 6 sind die maximal gefundenen Werte der sorbierten Mengen pro qm ausgerechnet u. aus diesen Werten der Ionenradius unter der Annahme, daß die Sorption nur in einer Schicht erfolgt. Ferner wird angegeben, wieviel mal die gefundenen Werte kleiner sind, als obiger Annahme entspricht, oder wieviel Sorptionsschichten man in diesen Fällen anzunehmen hätte. (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. **8**. Nr. 30. 1—16. 1923.) K. WOLF.

## B. Anorganische Chemie.

**Margot Dorenfeldt,** *Relative Bestimmung des Atomgewichts des Chlors im Apatit von Bamle.* Es sollte untersucht werden, ob die beiden Isotopen des Cl mit den At.-Geww. 35 u. 37 in einem alten Mineral, welches mit W. nicht in Berührung gekommen ist, in demselben Verhältnis vorhanden sind wie im gewöhnlichen Cl. Zu diesem Zweck wurde aus Apatit aus den Ödegaarden-Bergwerken

in Bamle, der an Cl verhältnismäßig reich ist, reines NaCl dargestellt u. die D. seiner bei 18° gesätt. Lsg. mit der D. der bei derselben Temp. aus gewöhnlichem reinen NaCl gewonnenen gesätt. Lsg. verglichen. Die beide Male erhaltenen Werte stimmen innerhalb der Versuchsfehler überein, woraus folgt, daß die Cl-Isotopen im Apatit von Bamle in demselben Verhältnis vorhanden sind wie im gewöhnlichen NaCl. (Journ. Americ. Chem. Soc. **45**. 1577—79. 1923. Christiania [Norwegen], Univ.) Böttger.

**E. Carrière** und **Cerveau**, *Die Bestimmung der Kochpunkts- und Verdampfungskurven für Bromwasserstoff-Wassergemische bei 760 mm Druck.* Die Unterss. werden mit wss. HBr-Lsgg. ausgeführt, die durch fraktionierte Dest. von HCl gereinigt werden. Ein Teil der Säure wird über $CaBr_2$ getrocknet, ein zweiter Teil dient zur Kondensation der Dämpfe aus der ersten Partie u. so zur Darst. der gewünschten Konzz. Die Kurve: $Kp._{760}$—% HBr der sd. Mischung steigt von 22° für 60% HBr steil bis 126° für 47,5% HBr, um dann nach einem scharfen Knick allmählich auf 100° zu sinken (101,25°; 6,6% HBr). Die Kurve: Destillationstemp.—% HBr im Destillat verläuft kontinuierlich. Sie steigt von 25° (99% HBr) bis zum Maximum bei 126° (47,5%), um allmählich auf 100° zu sinken. (100,5; 0,03% HBr). (C. r. d. l'Acad. des sciences **177**. 46—48. 1923.) K. Lindner.

**A. T. Larson** und **R. L. Dodge**, *Das Ammoniakgleichgewicht.* Das Gleichgewicht $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ wird bei 10, 30, 50 u. 100 Atm. im Temp.-Bereich von 325—500° untersucht. Der Katalysator wurde durch Red. von $Fe_2O_3$ dargestellt, das $Al_2O_3$ u. $K_2O$ enthielt. Von beiden Seiten aus werden die gleichen Werte erhalten. Der Koeffizient $K_p$ der Gleichung $K_p = P_{NH_3} : (P_{N_2}{}^{1/2} \times P_{H_2}{}^{3/2})$ wächst mit dem Druck; bei 500° beträgt er z. B. bei 10 Atm. 0,00381, bei 100 Atm. 0,00402. Aus den Vers.-Resultaten wird eine empir. Formel abgeleitet u. mit deren Hilfe der %-Satz $NH_3$ im Gleichgewicht für 10—100 Atm. u. 200—1000° berechnet. (Journ. Americ. Chem. Soc. **45**. 2918—30. 1923. Washington, Department f. Landw.) Herter.

**P. P. Fedotieff** und **A. Kolossoff**, *Die dritte Form des Ammoniaksodaverfahrens.* Mit dem Zwecke, das beim genannten Verf. benutzte NaCl eventuell durch $Na_2SO_4$ zu ersetzen, wurde bei 35° das Gleichgewicht der Lsgg. von $(NH_4)_2SO_4$, $Na_2SO_4$, $NH_4HCO_3$ u. $NaHCO_3$ untersucht, da die Rk. in diesem Falle nach folgendem Schema verläuft:

1. $Na_2SO_4 + NH_4HCO_3 \longrightarrow NaHCO_3 + NaNH_4SO_4$
2. $(NH_4)_2SO_4 + NaHCO_3 \longrightarrow NH_4HCO_3 + NaNH_4SO_4$.

Aus den im Original tabellar. zusammengestellten Ergebnissen ist zu schließen, daß in bezug auf die Umsetzung die Verhältnisse beim $Na_2SO_4$ weniger günstig liegen als bei NaCl oder $NaNO_3$. Leitet man den Prozeß so, daß man ammoniakal. Lsgg. von $Na_2SO_4$ mit $CO_2$ sättigt u. die Ausbeute an Na 70—75% beträgt, so müßte man Lsgg. anwenden, die 7—7,8 Grammäquivalente $NH_3$ in 1000 g W. enthalten, in denen $Na_2SO_4$ aber nur wl. ist. Die notwendige Bedingung bei diesem Verf. ist, während des Carbonisierens regelmäßig festes Salz einzutragen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **130**. 39—46. 1923. St. Petersburg, Polytechn. Inst.) Haberland.

**F. A. Henglein** und **Hedwig Krüger**, *Dampfdruckmessungen von Stickoxyd.* Die Messungen von 30—800 mm Hg erfolgten mittels eines mit NO gefüllten Manometers von der Form der Stockschen Dampfdruckthermometer. Messungen bei 0,01—3 mm Hg erfolgten durch ein Mac Leod. Die erhaltenen Werte sind tabellar. im Original aufgestellt. Aus den Versuchswerten werden die nachstehenden Formeln abgeleitet:

für NO (fest) $\log p_{(mm\ Hg)} = -867{,}4/T + 10{,}1466$;

„ NO (fl.) $\log p_{(mm\ Hg)} = -681{,}1/T + 8{,}4440$.

Hieraus ergibt sich für NO F. 109,4° (*T*) u. für den Dampfdruck beim F. 165,7 mm Hg. Die Sublimationswärme wurde zu 3980 cal., die Verdampfungswärme zu 3080 cal. berechnet. Kp.$_{765}$ $T$ = 122,4°, Verdampfungswärme hierbei 3024, Troutonscher Koeffizient $\lambda/T$ = 24,7. Dieser hohe Wert spricht für eine Assoziation im fl. Zustand. — Für Temp.-Messungen mit fl. NO kommt das Gebiet von —145 bis —164° in Frage. Bei ca. —150° entspricht 1° eine Druckänderung von etwa 90 mm. (Ztschr. f. anorg. u. allg. C. **130.** 181—87. 1923. Danzig, Techn. Hochsch.) Haberland.

**Heinrich Goldschmidt,** *Der Dampfdruck des Stickoxyds.* Die Verss. wurden mit Stockthermometern nach Siemens (Ann. der Physik [4] **42.** 871; C. **1914.** I. 2160) ausgeführt. Die Temperaturstrecke umfaßte 92—125° K. Für den Dampfdruck über dem flüssigen *NO* gibt die Formel:

$$\lg p = -778{,}13/T + 1{,}75 \lg T - 0{,}010801\,T + 6{,}92669\,,$$

für den Druck des festen:

$$\lg p = -837{,}42/T + 1{,}75 \lg T - 0{,}005895\,T + 6{,}92669\,.$$

Daraus berechnet sich der Kp. zu —151,13°, der Tripelpunkt, dessen Dampfdruck mit 170,2 mm gemessen wurde, zu —163,21°. Die Verdampfungswärme beim Kp. ist 3199 cal., die Troutonsche Konstante 26,1. Die Schmelzwärme beim Tripelpunkt ist 539 cal. ±1%. (Ztschr. f. Physik **20.** 159—65. 1923. Berlin, Univ.) Bikerman.

**John Smeath Thomas** und **Richard William Riding,** *Die Polysulfide der Alkalimetalle.* Teil IV. *Die Ammoniumpolysulfide.* (Vgl. Journ. Chem. Soc. London **123.** 1181; C **1923.** III. 814.) Vff. gehen von den früher beschriebenen alkoh. Lsgg. von $NH_4HS$ aus. Sie setzen 100 ccm dieser Lsg. (14,4 g $NH_4HS$) mit 18 g fein gepulvertem S um. Unter Benutzung eines Rückflußkühlers wird $H_2$ 6 Stdn. bei 60° durchgeleitet. Unter starker $H_2S$-Entw. wird die Lsg. dunkelrot. In der Kälte scheidet sich $(NH_4)_2S_5$ in schönen gelben Krystallen aus. 4 Atome S sind polysulfidartig gebunden. An der Luft wird $(NH_4)_2S_5$ tiefrot, um sich dann schnell zu zersetzen. Die Farbänderung wird durch Feuchtigkeit u. $NH_3$ stark beschleunigt. Unter Einw. von trockner Luft ist die Farbänderung reversibel. Vff. vermuten Zers. im Sinne von $3(NH_4)_2S_5 \longrightarrow 2(NH_4)_2S_7 + (NH_4)_2S$. $(NH_4)_2S_5$ löst sich in W. ohne Zers. Die Ggw. von $O_2$ bewirkt Abscheidung von S. In A. ist das Prod. swl., bildet aber ein Alkoholat. Pyridin löst u. bildet scheinbar eine Additionsverb., Nitrobenzol gibt rosa Lsgg., die beim Erwärmen ihre Farbe verlieren. Unter Druck schmilzt $(NH_4)_2S$ bei etwa 95° zu einer dunkelroten Fl., im offenen Rohr tritt Zers. ein. Die Verss., höhere Polysulfide durch Krystallisation aus S-gesätt. alkoh. $NH_4HS$ Lsgg. zu isolieren, scheitern. Die gesätt. Lsgg. entsprechen den Verbb. $(NH_4)_2S_{6,17}$ bei 25° u. $(NH_4)_2S_{8,41}$ bei 60°. Beim Erkalten entsteht monokliner S + $(NH_4)_2S_5$. Im geschlossenen Rohr, dessen eines Ende in sd. W. erhitzt, dessen anderes Ende durch eine Kältemischung gekühlt wurde, destilliert ein gelbes Öl, welches zu einer gelben Krystallmasse erstarrt. Es ist gemäß: $(NH_4)_2S_5 \longrightarrow (NH_4)_2S_2 + 3S$ quantitativ *Disulfid* entstanden. F. unter Druck 48°; l. in W. u. A. Auch beim Dest. von $(NH_4)_2S_5$ mit $CS_2$ entsteht $(NH_4)_2S_2$. Beim Erhitzen von $(NH_4)_2S_5$ in trocknem A. unter Durchleiten von $H_2$ können zwei Rkk. eintreten:

1. $(NH_4)_2S_5 \longrightarrow (NH_4)_2S_2 + 3S$ 2. $(NH_4)_2S_5 \longrightarrow 2NH_3 + H_2S + 4S$.

Beim schnellen Durchleiten tritt Rk. 1. ein, da $(NH_4)_2S_2$ mit dem $H_2$ fortgeführt wird. Bei langsamem Durchleiten zersetzt sich das intermediär gebildete Disulfid. Dieses Verh. steht mit den verschiedentlich angenommenen Konst.-Formeln für die Polysulfide im Einklang. Primär entstehen die Disulfide R·S·S·R, aus denen sich die höheren Sulfide durch S-Addition, z. B. R·S(:S)·S·R oder R·S(:S)·S(:S)·R bilden. Durch Einw. von gepulvertem S auf eine alkoh. Lsg. von $(NH_4)_2S_5$ bilden

sich bei 4 Monate langem Stehen rote Krystalle von $(NH_4)_2S_7$. (Journ. Chem. Soc. London **123**. 1726—38. 1923. Kapstadt u. Liverpool, Univ.) K. Lindner.

**J. Salauze**, *Über die elektrolytische Darstellung von Ammoniumpersulfat.* Die entsprechenden Angaben in der wissenschaftlichen und Patentliteratur sind sehr widersprechend. Vf. untersucht deshalb in 14 quantitativ durchgeführten Elektrolysen (ausführliche Tabellen im Original) den Einfluß von Stromdichte, Elektrodenmaterial, Temp., Konz., Rk. der Lsg. sowie den von Zusätzen von $K_2CrO_4$, HCl, $HClO_4$ und $H_4(FeCy_6)$. Reaktionsverlauf wird nicht titrimetr., sondern durch Analyse des entstehenden $H_2 + O_2$-Gemisches verfolgt. Je mehr $H_2$ und je weniger $O_2$ entsteht, desto besser ist die Ausbeute. Verbrauch an $H_2$ bedeutet Red. von Persulfat, Entstehung von $O_2$, B. von Bi- statt Persulfat.

1. Elektrolyse in neutraler Lsg. mit Chromatzusatz nach E. Müller u. Friedberger (Ztschr. f. Elektrochem. **8**. 230; C. **1902**. II. 9.) Es genügt, zu 100 ccm 0,23 g statt 1 g Chromat zuzusetzen. Der Elektrolyt muß durchgerührt u. immer wieder genau neutralisiert werden, weil sonst die kathod. entstehende Schutzschicht von Chromoxydhydrat gelöst u. dadurch die Ausbeute gleich Null wird. Überschüssiges Ammoniak bewirkt beträchtliche Stromverluste, infolge Stromtransports durch OH-Ionen, nicht aber durch sekundäre Red. von Persulfat. Hohe anod. Stromdichte begünstigt die Ausbeute, nur blank poliertes Pt ist als Anode geeignet, platiniertes Pt. gibt sehr schlechte Ausbeuten, Au- u. Ir-Anoden werden gelöst. Zusatz von etwas $NH_4Cl$ wirkt günstig. Als Kathode ist Pt gut, Pb schlechter und Al ganz unbrauchbar. Einfluß starker Kühlung wird überschätzt, Vf. erhält bei 20° ebensogute Resultate wie Müller bei 6—8°. Konz. der Lsg. möglichst hoch (43 g/100 ccm), weil $(NH_4)_2S_2O_8$ in neutraler u. ammoniakal. Lsg. ll. und schwierig abscheidbar. Dieses Verf. gibt die besten Ausbeuten (80—85 %), ist aber wegen der Notwendigkeit, die Rk. dauernd streng neutral zu halten, schwierig durchzuführen.

2. Elektrolyse in saurer Lsg. erfordert keine besondere Überwachung, liefert aber etwas schlechtere Ausbeuten (70—75 %), weil das Persulfat rasch unter B. von Caroscher Säure zerfällt. (Nachweis der letzteren durch HJ, der durch sie augenblicklich, durch Persulfat nur langsam oxydiert wird) Die Säurekonz. kann weitgehend variiert werden, das Optimum liegt bei $NH_4HSO_4$, zuviel Säure schadet mehr als zu wenig. In $NH_4HSO_4$ ist $(NH_4)_2S_2O_8$ wl., wodurch die Abscheidung sehr erleichtert wird. Zusatz von etwas HCl wirkt günstig auf die Ausbeute, ebenso $[FeCy_6]K_4$, letztere ergibt aber ein durch Berlinerblau gefärbtes Produkt. Ausschlaggebend sind hier möglichst hohe kathod. Stromdichte u. gute Kühlung. Die anod. Stromdichte soll nicht 50 A/dm², die Elektroden sollen aus Pt sein. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **33**. 1738—61. 1923. Toulouse.) Reihlen.

**F. Simon** und **Cl. v. Simson**, *Die Krystallstruktur des Argons.* (Vorläufige Mitteilung.) Bei einer Temp. etwas oberhalb des sd. Wasserstoffes haben Vff. nach der Debye-Scherrermethode die Krystallstruktur des Ar ermittelt. Es ergab sich ein flächenzentriertes kub. Gitter mit der Gitterkonstanten 5,43 Å. Für D. berechnet sich 1,65 gegenüber einer Fl.-D. am F. von 1,42. Der nach Bragg errechnete Atomradius beträgt 1,94 Å. (Naturwissenschaften **11**. 1015. 1923. Berlin, Univ.) Ulmann.

**K. R. Krishna Iyer**, *Das unterbrochene Leuchten des Phosphors.* Vf. beobachtet das zeitweise Aufleuchten des P auch in offenen Gefäßen bei Ggw. von Spuren von Naphthalin, $CS_2$, Terpentin u. Leuchtpetroleum, wobei W. die Wrkg. noch erhöht. Folgender Vorlesungsvers. wird dafür beschrieben. Eine verd. Lsg. von P in $CS_2$ wird über einen langen, schmalen Streifen Filtrierpapier oder einen Baumwollfaden gegossen, der an einem Korken befestigt ist. Wenn die Lsg. verdampft, wird dieser auf einen Glaskolben gesetzt. Die Leuchteffekte steigen an dem Streifen

auf u. nieder u. wechseln mit dunklen Zwischenräumen. (Chem. News. **127**. 321. 1923. Trivandrum.) Josephy.

**A. Gutbier und W. Haussmann**, *Über Derivate der Hexachloroantimonsäure.* Die Verbb. entstehen aus $SbCl_5$ u. organ. Chloriden in wss. Salzsäure geeigneter Konzz. Sie stellen durchweg n. Ammoniumsalze des $[SbCl_6]'$-Anions dar, nur das Äthylendiammoniumsalz hat die anomale Struktur. $[SbCl_6]H<\begin{matrix}NH_2-CH_2\\ |\\ NH_2-CH_2\end{matrix}$. Die Verbb. lösen sich in wss. HCl u. A. W. löst anfangs, um die Verbb. sehr schnell unter Hydrolyse zu zersetzen.

Experimentelles. *Hexachlorostibanate. Methylammoniumsalz*, $[CH_3 \cdot NH_3][SbCl_6]$, tetragonale Nadeln. — *Dimethylammoniumsalz*, $[(CH_3)_2 \cdot NH_2][SbCl_6]$, tetragonale Prismen. — *Trimethylammoniumsalz*, $[(CH_3)_3 \cdot NH][SbCl_6]$, rhomb. Prismen, die leicht verwittern. — *Tetramethylammoniumsalz*, $[(CH_3)_4 \cdot N][SbCl_6]$, tetragonale Krystalle. — *Äthylammoniumsalz*, $[C_2H_5 \cdot NH_3][SbCl_6]$, tetragonale Prismen. — *Diäthylammoniumsalz*, $[(C_2H_5)_2 \cdot NH_2][SbCl_6]$, tetragonale Prismen. — *Triäthylammoniumsalz*, $[(C_2H_5)_3 \cdot NH][SbCl_6]$, monokline Blättchen. — *Tetraäthylammoniumsalz*, $[(C_2H_5)_4N][SbCl_6]$, hexagonale Prismen. — *n-Propylammoniumsalz*, $[C_3H_7 \cdot NH_3][SbCl_6]$, monokline Tafeln. — *i-Propylammoniumsalz*, $[C_3H_7 \cdot NH_3][SbCl_6]$, tetragonale Prismen. — *Dipropylammoniumsalz*, $[(C_3H_7)_2 \cdot NH_2][SbCl_6]$, monokline Blättchen. — *n-Butylammoniumsalz*, $[C_4H_9 \cdot NH_3][SbCl_6]$, tetragonale Prismen. — *i-Butylammoniumsalz*, $[C_4H_9 \cdot NH_3][SbCl_6]$, rhomb. Blättchen. — *Di-i-Butylammoniumsalz*, $[(C_4H_9)_2 \cdot NH_2][SbCl_6]$, tetragonale Krystalle. — *Äthylendiammoniumsalz*, $[C_2H_4 \cdot N_2H_5][SbCl_6]$, anomal; rhomb. Pyramiden. — *Allylammoniumsalz*, $[C_3H_5 \cdot NH_3][SbCl_6]$, gelbes Öl, dann Krystallpulver. — *i-Ammylammoniumsalz*, $[C_5H_{11} \cdot NH_3][SbCl_6]$, rhomb. Nadeln. *Benzylammoniumsalz*, $[C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH_3][SbCl_6]$, tetragonale Prismen. — *Dibenzyläthylammoniumsalz*, $[(C_6H_5 \cdot CH_2)_2 \cdot NH \cdot C_2H_5][SbCl_6]$, tetragonale Blättchen. — *α-Picoliniumsalz*, $[C_5H_4 \cdot CH_3 \cdot NH][SbCl_6]$. — *Kollidiniumsalz*, $[C_5H_2 \cdot (CH_3)_3 \cdot NH][SbCl_6]$. — *Piperidiniumsalz*, $[C_5H_{11} \cdot NH][SbCl_6]$, monokline Krystalle. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **128** 153—68. 1923. Stuttgart, Techn. Hochschule.) K. Lindner.

**C. A. Jacobson**, *Kieselfluorwasserstoffsäure.* II. (I. vgl. Journ. Physical. Chem. **27**. 577; C. **1923** III. 724.) Ausführliche Beschreibung u. Abbildung des App. im Original. Vier verschiedene Versuchsreihen wurden ausgeführt. In der ersten wurde Luft durch verd. Lsgg. von $H_2SiF_6$ bei verschiedenen Tempp. geleitet. Die Rk.-Prodd. wurden in W. absorbiert. In der 2. u. 3. Reihe wurden konz. $H_2SiF_6$-Lsgg. bei Zimmer- bezw. Kochtemp. destilliert. In keinem Vers. wurden auch nur Spuren freier $H_2SiF_6$ erhalten. Auch der Vers., $H_2SiF_6$ aus $Na_2SiF_6$ durch konz. $H_2SO_4$ in Freiheit zu setzen u. kondensiert zu isolieren, scheiterte. Da die $H_2SO_4$ das W. aus dem Gasgemisch entfernte, blieb der App. mit $SiF_4$ gefüllt. Es wurde also in keinem Fall das von Baur u. Glaessner (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 4215; C. **1904**. I. 348) gefundene Ergebnis, daß die Kieselfluorwasserstoffsäure auch im gasförmigen Zustand beständig ist, bestätigt, sondern $H_2SiF_6$ erweist sich als nichtflüchtige Säure u. kann unter gewöhnlichen Bedingungen nicht im gasförmigen Zustand existieren. (Journ. Physical Chem. **27** 761—70. 1923. West Virginia, Univ.) Josephy.

**A. C. Grubb**, *Aktiver Wasserstoff durch Elektrolyse.* Die Ergebnisse des Vfs. bestätigen die Theorie von G. L. Wendt, daß 3-atomiger H stets dann entstehen kann, wenn atomarer H gebildet wird. — Wie Fischer u. Massenez (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **52** 202; C. **1907**. I. 607) bei der Elektrolyse von $H_2SO_4$ unter Anwendung hoher Stromdichte an der Anode ein an Ozon reiches Gasgemisch erhielten, so beobachtet der Vf. bei der Elektrolyse von $H_2SO_4$ oder KOH unter Anwendung hoher Stromdichte an der Kathode aktiven, wahrscheinlich 3-atomigen H

der mit reinem Stickstoff $NH_3$ bildet. Die Ausbeute an aktivem Gas wechselt mit der Stromdichte u. der Konz. des Elektrolyten. Bei der Elektrolyse der sauren Lsg. enthält der entweichende H Nebel, die von der vorgelegten Absorptionslsg. nicht zurückgehalten werden; sie erinnern an die Nebelbildung, die bisweilen bei $O_3$ beobachtet wird, wenn es durch KJ-Lsg. geleitet wird. (Nature **111**. 671. 1923. Saskatoon [Sask.], Canada.) Mugdan.

**Horace G. Deming** und **B. Clifford Hendricks**, *Die Diffusion von Wasserstoff durch Metalle.* Die Diffusionsgeschwindigkeiten von $H_2$ durch verschiedene Metalle bei erhöhter Temp. wurden gemessen, indem der durch einen Querschnitt von bekannter Größe u. Dicke diffundierte $H_2$ durch CuO oxydiert u. das W. über $P_2O_5$ aufgefangen u. gewogen wurde. Da Cu während der Verss. bei öfterem Erhitzen u. Abkühlen leicht Risse bekam, wurde kalt gewalztes Cu benutzt u. die Bestst. hintereinander ausgeführt, bei der höchsten Temp. beginnend, ohne den App. zwischendurch abkühlen zu lassen. Unter der Annahme, daß die Diffusionsgeschwindigkeit umgekehrt proportional der Dicke des Metalls ist, wurden folgende spezif. Diffusionsgeschwindigkeiten $v$ gefunden, bezogen auf mg pro Stde. pro qcm pro mm Dicke:

| Metall | Temp. ° | $v$ | Metall | Temp. ° | $v$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Cu | 500 | 0,011 | Zn | 375 | 0,0012 |
| Cu | 770 | 0,028 | Pb | 265 | 0,001 |
| Ni | 500 | 0,012 | | | nicht wahrnehmbar |
| Ni | 750 | 0,100 | Al | 555 | $>$0,0005 |

Für Ni u. Cu wurden Bestst. bei einer größeren Zahl von Tempp. ausgeführt u. graph. dargestellt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **45**. 2857—64. 1923. Lincoln [Nebraska], Univ.) Herter.

**P. P. Budnikoff** und **I. K. Syrkin**, *Über Kaustizierung der Pottasche.* Die Unters. der Rk.: $K_2CO_3 + Ca(OH)_2 \rightleftharpoons 2KOH + CaCO_3$ ergab, daß die Gleichgewichtskonstante mit der Konz. veränderlich ist. Je geringer die Konz., um so mehr ist das Gleichgewicht nach rechts verschoben; bei höherer Konz. bleibt ein Teil $K_2CO_3$ in der festen Phase gebunden, die Basizität der Lsg. ist am Ende des Vers. viel schwächer als am Anfang, indem sich in der festen Phase ein Doppelsalz $K_2CO_3$, $CaCO_3$ bildet, das bei einer Konz. von 59,25 g $K_2CO_3$ in 100 g W. unter dieser Lsg. beständig bleibt. Aus den tabellar. angeführten Verss. sowie der Kaustizierungskurve ergibt sich, daß die Kaustizierung ohne Änderung der Konz. verläuft zwischen Lsgg. mit 1,164—2,064 n. $K_2CO_3$ u. 2,652—3,475 n. KOH. Der Einfluß der Temp. äußert sich hauptsächlich in bezug auf die Geschwindigkeit, mit der das Gleichgewicht erreicht wird; dieses selbst wird relativ wenig verschoben. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **128**. 131—36. 1923. Iwanowo-Wosnessensk, Polytechn. Inst.) Haberland.

**Jarl A. Wasastjerna**, *Die Hydrolyse von Kaliumsulfhydrat in wässerigen Lösungen.* Vf. benutzt die Rk.: $CH_3COOC_2H_5 + OH' \longrightarrow CH_3COO' + C_2H_5OH$, um die *Hydrolyse des KSH* gemäß $SH + H_2O \rightleftharpoons OH' + H_2S$ zu bestimmen. Die Lsgg. werden aus alkoh. wss. KOH-Lsg. durch Einleiten von $H_2S$ hergestellt. Der A. wird im Vakuum unter Zusatz kleiner Mengen W. verdampft. Zwei neue Methoden der Verseifung werden angegeben. Die Hydrolysenkonstante für KSH bei 25° beträgt für 0,01-n. KSH-Lsgg. $10,1 \cdot 10^{-8}$, für 0,1-n. Lsgg. $10,9 \cdot 10^{-8}$. Mit Hilfe dieser Zahl (Mittelwert $10,5 \cdot 10^{-8}$) u. dem Ionenprod. des W. berechnet Vf. die Dissoziationskonstante des $H_2S$ bei 25° zu $7,8 \cdot 10^{-8}$. Die Dissoziationswärme ergibt sich aus den Konstanten bei 25 u. 18° (vgl. Walker u. Cornack, Journ. Chem. Soc. London **27**. 5. [1900]) zu —7700 cal., thermochem. berechnet zu —6500 cal. — Bei höheren Konzz. von KSH (1-n. Lsgg.) vermindert sich die Reaktions-

geschwindigkeit während der Verseifung ähnlich wie bei der Ggw. von neutralen Salzen. Der beobachtete Effekt bei KSH ist schwächer u. beträgt etwa $^3/_4$ von dem des KCl. Bei sehr hohen Konzz. an KSH (5,65-n. Lsgg.) sinkt der Grad der Hydrolyse unter den berechneten Wert. (Societas Scientiarum Fennica Commentationes Physico-Mathematicae [I.] **39.** 1—15. 1923. Helsingfors, Univ. Sep. v. Vf.) K. Lindner.

**Jarl A. Wasastjerna**, *Über die Hydrolyse des Kaliumsulfids.* Zur Best. der *Hydrolyse der $K_2S$-Lsgg.* bestimmt Vf. wieder die Verseifungsgeschwindigkeit von Äthylacetat. Die Brechungsindices der Lsgg. werden mit Hilfe eines Pulfrich-Refraktometers gemessen. Weitere Bestst. werden durch Messungen der elektrolyt. Leitfähigkeit im System ausgeführt. Für die Hydrolysenkonstante bei 0° ergibt sich: $K = [KSH]\cdot[KOH]/[K_2S] = 15$ Die Hydrolyse sinkt mit steigenden Tempp. Als zweite Dissoziationskonstante für $H_2S$: $K = [S''][H^\cdot]/[SH']$ ergibt sich für 0° der Wert $6\cdot10^{-7}$, die kleinste für eine Säure bestimmte Dissoziationskonstante. Mit Hilfe vant'Hoffs Gleichung für die Reaktionsisochore berechnet Vf. angenähert die Wärmetönung der Rk. $SH' = S'' + H^\cdot - 18000$ cal. (Societas Scientiarum Fennica. Commentationes Physico-Mathematicae [I.] **40.** 1—24. 1923. Helsingfors, Univ. Sep. v. Vf.) K. Lindner.

**Paul Pascal**, *Über die Hexametaphosphate.* (C. r. d. l'Acad. des sciences **176.** 1398; C. **1923.** III. 1205.) Alkalihexametaphosphate entstehen bei starkem Erhitzen u. Abschrecken primärer Alkaliphosphate, unkrystallisierbar u. meist gemischt mit gewöhnlichem Trimetaphosphat und einem nur kolloidal l Alkaliphosphat. Reine Hexaverb. entsteht beim Erhitzen von $NaPO_3$ in einer Pt-Schale auf 700° u. Abschrecken. Umwandlungspunkt von Tri- in Hexaverb. 607° ± 2°. Die Umwandlung ist reversibel und erfolgt in der Nähe des Umwandlungspunktes rasch, sonst langsam, daher für beide Formen F. 638°. Die Hexasäure bildet mit Ferro-, Ferri- u. Uranylsalzen die Komplexsalze $[Fe(PO_{3\,6}]Me_4$ bezw. $Me_3$. $[UO_2(PO_3)_6]Me_4$, die die Rhodan- u. Ferrocyanwasserstoffrk. nicht geben, wodurch die Hexasäure leicht analyt. nachweisbar wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences **177.** 1298—1300. 1923.) Reihlen.

**B. F. Lovelace, W. H. Bahlke** und **J. C. W. Frazer**, *Dampfdrucke von Lithiumchloridlösungen bei 20°.* Die Dampfdrucke von LiCl-Lsgg. von 0,1-n. bis 1,0-n. wurden bei 20° in der von Lovelace, Frazer u. Miller (Journ. Americ. Chem. Soc. **38.** 515; C. **1916.** I. 1118) angegebenen Weise bestimmt. Durch mehrmaliges Erhitzen im Vakuum u. Abdest. von W. wurde alle Luft aus den Lsgg. verdrängt. Die gefundenen Werte (s. Tabelle im Original) stimmen gut mit den von Washburn u. Mac Innes (Journ. Americ. Chem. Soc **33** 1701; C. **1912.** I. 551) aus kryoskop. Bestst errechneten überein. (Journ. Americ. Chem. Soc. **45.** 2930—34. 1923. Baltimore [Maryland], Univ.) Herter.

**G. Hoffmann**, *Über die Radioaktivität der Alkalien.* Es wurde mit einem Vakuumelektrometer (Empfindlichkeit: 1 Skalenteil = $10^{-15}$ Coulomb) die Radioaktivität der Alkalisalze gemessen. Auf Kalium = 1 bezogen, sind die Aktivitäten für *Na* < 0,001 (weiche Strahlung), < 0,02 (harte Strahlung); für *Rb* 4,4 bezw. 7,6; für reines *Cs* < 0,03 (harte Strahlung); für *U* 503 (weiche Strahlung.) (Physikal. Ztschr. **24.** 475—76. 1923. Königsberg i. Pr.) Bikerman.

**E. Carrière** und **M. Auméras**, *Versuche über die Lage des Gleichgewichts im System Calciumoxalat-Salzsäure.* Verd. Lsg. ($^1/_{100}$—$^8/_{100}$-n) von $CaCl_2$ u. Oxalsäure werden zusammengegeben und festgestellt, wieviel HCl bis zum Verschwinden der $CaC_2O_4$-Fällung zugesetzt werden muß, woraus die bei der Umsetzung gebildete HCl-Konz. unmittelbar hervorgeht. Sie ist bei konstanter Temp. in dem angegebenen Bereich der Konz. der Komponenten streng proportional. Bei wachsender Temp. fällt sie entsprechend der Zunahme des Löslichkeitsprod. des $CaC_2O_4$. Bei konstanter Temp. u. Anwendung eines Überschusses von $CaCl_2$ oder $H_2C_2O_4$ wächst die HCl-

Konz. annähernd mit der Wurzel aus der Konz. der im Überschuß angewandten Komponente. (C. r. d. l'Acad. des sciences **177**. 1288—90. 1923.) Reihlen.

**M. Centnerszwer**, *Die Auflösungsgeschwindigkeit des Magnesiums in Säuren.* (Vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas **42**. 579; C. **1923**. III. 1596.) Vf. findet, daß auch bei der Auflösung von Mg in Säuren ebenso wie bei der Auflösung von Zn (vgl. Centnerszwer u. Drucker, Journ. de Chim. physique **13**. 162; C. **1915**. II. 820) eine Periode der Induktion auftritt, d. i. das langsame Anwachsen der Geschwindigkeit der Rk., welche aber bei Mg in konz. Säuren unmerklich ist u. mit dem Grad der Verd. wächst. Von der Temp. hängt die Dauer des Geschwindigkeitsanstiegs wenig ab, wie Verss. bei 0 u. 25° zeigen. — Die Auflösungsgeschwindigkeit des Mg in HCl steigt bei einem Temp.-Zuwachs von 10° um das 1,18-fache, was als Bestätigung der Diffusionstheorie angesehen werden kann. Die D. der Diffusionsschicht wird zwischen 36 u. 63 $\mu$ berechnet. Die Konstante der Auflösung des Mg erweist sich, wenn man von sekundären Einflüssen absieht, als unabhängig vom Vol. der Fl. Die Meßdaten sind in Tabellen zusammengestellt. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **42**. 1065—73. 1923. Riga, Univ.) Josephy.

**Robert Müller** und **Werner Knaus**, *Das elektromotorische Verhalten des Magnesiums, sowie der Magnesiumamalgame.* Potentialmessungen von reinem *Mg* (blank geputzt oder unter der Lsg. geschabt) u. *amalgamiertem Mg* in Lsgg. von $MgCl_2$, KCl, NaOH, HCl bezogen auf die HgCl-Normalelektrode ergaben, daß das Potenital des Amalgams in allen Lsgg. bedeutend höher ist als das des reinen Mg. Durch Schaben des Mg werden die Amalgamwerte nicht erreicht, das Amalgam ist also unedler als reines Mg. Das Potential des blanken Mg gegen n. $MgCl_2$-Lsg. beträgt 1,49 Volt, das des fl. Amalgams (10—20% Mg) 1,8 Volt (H-Normalelektrode). Wegen der Unzuverlässigkeit der Messungen in wss. Lsgg. infolge Reagierens des Amalgams mit W. wurden Potentiale des Mg u. verschiedener Mg-Amalgame in gesätt. Lsg. von $MgBr_2$ in wasserfreiem Pyridin bestimmt; Bezugselement $Ag/AgNO_3$ 0,1 n. in Pyridin. Das Potential des reinen Mg beträgt hierin 1,33 Volt, die Amalgame bis 52% Mg haben prakt. denselben Wert. Beim Mischungsverhältnis 50 : 50 steigt das Potential auf 1,72; bis 10% Mg sind diese Amalgame teigig, das Potential bleibt auf derselben Höhe, die Mg-ärmeren Amalgame sind fl., bei einem Gehalt von weniger als 1% Mg sinkt das Potential deutlich. Dieses wechselnde Verh. kann nur durch Annahme einer Mg-Hg-Verb. erklärt werden, die unedler ist als reines Mg, u. entspricht vielleicht der *Verb.* $MgHg_2$, die beim Mischungsverhältnis 50 : 50 verschwindet, um in die *Verb.* $MgHg$ überzugehen, deren Potential nicht meßbar war. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **130**. 173—80. 1923. Graz, Univ.) Haberland.

**Léon Guillet**, *Über den elektrischen Widerstand des Aluminiums des Handels.* Das reinste käufliche *Al*, bei 450° während 30 Min. angelassen, hat den spezif. Widerstand 2,8 mikrohm. cm. Der Widerstand wächst mit dem Gehalt an Si u. Fe; er beträgt 3,2 mikrohm. cm für eine 0,9% Si u. 0,9% Fe enthaltende Probe. Der Einfluß von Si ist dabei stärker ausgeprägt. Kaltbearbeitung beeinflußt den Widerstand fast nicht. Das Anlassen setzt den Widerstand herab. (C. r. d. l'Acad. des sciences **177**. 953—55. 1923.) Bikerman.

**Germaine Marchal**, *Einwirkung von Kieselsäure und Tonerde auf Calciumsulfat.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **175**. 270; C. **1923**. III. 726.) Der Dampfdruck der Systeme $CaSO_4 + SiO_2 = CaOSiO_2 + SO_2 + {}^1/_2 O_2$ u. $CaSO_4 + Al_2O_3 = Al_2O_3CaO + SO_2 + {}^1/_2 O_2$ wird im Vakuum untersucht u. beträgt bei 1273 bezw. 1363° 760 mm. Tabellen im Original. (C. r. d. l'Acad. des sciences **177**. 1300—02. 1923.) Reihlen.

**V. Cuttica**, *Über die komplexen Sulfate des vierwertigen Cers und über die Stellung dieses Elementes im periodischen System.* Als neues Kriterium für die

Stelle des *Ce* im period. System (vgl. Vogel, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **102**. 177; C. **1918**. II. 500) erwähnt Vf. die Eigenschaft des $Ce(SO_4)_2$, mit dem Sulfat des Th Mischkrystalle zu bilden, ferner zeigen sowohl Verbb. des Ce als auch des Th mit den entsprechenden Verbb. des U Isomorphismus. Er konnte $Ce(SO_4)_2$ mit starken Basen zu Komplexsalzen von der Form $R_4[Ce(SO_4)_4]$ vereinigen, während sich mit schwachen Basen u. organ. Verbb. Doppelsalze oder Komplexsalze bildeten. — *Natriumcerisulfat*, $Na_4[Ce(SO_4)_4]$. Aus stark $H_2SO_4$-saurer $Ce(SO_4)_2$-Lsg. u. k. gesätt. $Na_2SO_4$-Lsg. auf dem Wasserbade. Orangegelbe, prismat. Krystalle. — *Thallocerisulfat*, $Tl_4[Ce(SO_4)_4]$. Aus $Ce(SO_4)_2$- u. $Tl_2SO_4$-Lsgg. bei ca. 50°. Dunkelorangefarbige, prismat. Krystalle. — Cerwismutsulfate (vgl. Bodman, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **27**. 254; C. **1901**. II. 18), $Ce(SO_4)_2 \cdot Bi(OH)SO_4 \cdot 5H_2O$, aus h. $Ce(SO_4)_2$- u. $Bi_2(SO_4)_3$-Lsgg. durch langsames Abkühlen. Lange cedernholzgelbe Nadeln. — $Ce(SO_4)_2 \cdot 2Bi_2(SO_4)_3 \cdot 15H_2O$, aus derselben Lsg. nach weiterem $Bi_2(SO_4)_3$-Zusatz u. Konz. auf dem Wasserbade. Dottergelbe Prismen. — *Certhoriumsulfat*, aus $Ce(SO_4)_2$ u. $Th(SO_4)_2$ in äquimolekularem Verhältnis, zeigt wechselnde Zus., Mischkrystallbildung. — *Cerguanidinsulfat*, $2Ce(SO_4)_2 \cdot CNH(NH_2)_2 \cdot \frac{1}{2}H_2SO_4 \cdot 10H_2O$, aus Cer- u. Guanidinsulfat beim Abkühlen. Lange gelbe Prismen. — *Cerharnstoffsulfat*, $Ce(SO_4)_2 \cdot 5CO(NH_2)_2 \cdot H_2SO_4$, schreibt Vf. die Konst. $[Ce(SO_4) \cdot (CON_2H_4)_5](HSO_4)_2$ zu. Aus $Ce(SO_4)_2$ u. überschüssigem Harnstoff bei schwacher Wärme. Bernsteingelbe Krystalle. (Gazz. chim. ital. **53**. 761—68. 1923. Florenz.) Dehn.

V. Cuttica, *Doppelsulfite des Ce, La und Di mit den alkalischen Elementen.* (Vgl. vorst. Ref.) Setzt man zu den Sulfiten des Ce, La u. Di, die nach Ansicht des Vf. in Lsg. als Disulfite von der Zus. $Me(SO_3H)_3$ auftreten, K-, Na- oder $NH_4$-Sulfit, so entstehen nach dem Erwärmen auf dem Wasserbade bei möglichstem Luftabschluß mkr. Kryställchen, an der Luft ziemlich beständig in W. allmählich zu Sulfaten oxydierbar, von der Zus.: $Ce_2(SO_3)_3 \cdot K_2SO_3 \cdot 4H_2O$; $2Ce_2(SO_3)_3 \cdot 3(NH_4)_2SO_3$; $Ce_2(SO_3)_3 \cdot Na_2SO_3 \cdot 2H_2O$; $2La_2(SO_3)_3 \cdot 3K_2SO_3 \cdot 2H_2O$; $La_2(SO_3)_3 \cdot (NH_4)_2SO_3$; $Di_2(SO_3)_3 \cdot K_2SO_3 \cdot 4H_2O$. — Aus den Nitrat- oder Chloridlsgg. der seltenen Erden erhält man nach Zusatz von Alkalisulfit u. Behandlung mit $SO_2$-Gas Doppelsalze von der Zus.: $Ce_2(SO_3)_3 \cdot K_2SO_3 \cdot 4H_2O$ u. $3Ce_2(SO_3)_3 \cdot 2Na_2SO_3 \cdot 2H_2O$, welch letzteres auch bei der ersten Darst.-Methode infolge zu geringer $Na_2SO_3$-Mengen entstehen kann. — Erdalkalialkalisulfite konnte Vf. nicht darstellen. (Gazz. chim. ital. **53**. 769—72. 1923. Florenz.) Dehn.

**N. Bouman**, *Das elektromotorische Verhalten des Chroms.* Für die Unterss. zur Best. der Potentialdifferenz: Cr-Elektrolyt kann man nur elektrolyt. gewonnenes Cr, das von dem als Kathode benutzten Cu-Draht befreit ist, verwenden, da es allein wiedererzeugbare Werte gibt, die auch unabhängig sind von der Art u. Weise, durch die das Cr in den aktiven Zustand übergeführt wird. Die mit Cr, gewonnen nach dem Verf. von Goldschmidt, angestellten Verss. sind demnach wertlos geworden. Das *Cr-Potential* ist unabhängig von dem Verhältnis der $Cr^{\cdot\cdot}$-$Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ in der Lsg. Es fallen somit die Voraussetzungen fort, die von Luther (Ztschr. f. physik. Ch. **36**. 386; C. **1901**. I. 811) zur Berechnung des Cr-Potentials in einer $Cr^{\cdot\cdot}$-Salzlsg. gemacht wurden. Die in Abeggs Handbuch der Anorgan. Chemie übernommenen Werte sind wertlos. Cr bleibt nur aktiv, solange die Acidität nicht unter eine gewisse Grenze ($\sim 10^{-3}$ *n*) sinkt; es läßt sich unter diesen Umständen das Potential des Chroms gegen eine $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$-Salzlsg. messen. Mit zunehmender $[H^{\cdot}]$ wird das Potential in $H_2SO_4$ positiver, in HCl negativer.

Der passive Zustand des Metalles kann nicht durch die Best. der Potentialdifferenz in einer KCl-Lsg. gekennzeichnet werden, da auch andere Metalle veränderliche Potentiale zeigen. Die Passivierung von Cr kann nicht nur durch oxydierende, sondern auch durch reduzierende Mittel erreicht werden, es verhält sich dabei wie ein unangreifbares Potential. Bei der anod. Polarisation zeigt es

sich, daß das Potential von der Rk. $Cr^{\cdot\cdot\cdot} + 4H_2O \rightarrow CrO^{\cdot\cdot}_4 + 8H + 3(-)$ abhängt. Die Unterss. der Erscheinung der „Nachanodischen Polarisation" zeigt, daß die Aktivierung nicht so einfach wie durch Alten (Verslag Akad. Wetenschapen Amsterdam **26**. 800. 1137. 1185. [1907. 1908]) erklärt werden kann. In einem anschließenden theoret. Teil werden die Versuchsergebnisse an Hand der Theorie der Allotropie zusammenfassend besprochen. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **43**. 1—29. 1923. Amsterdam, Purmerend.) Behrendt.

**Fritz Stäblein**, *Über den Einfluß des gebundenen Kohlenstoffs auf den spezifischen Widerstand des Eisens.* Es wurde der Widerstand von 17 geglühten u. angelassenen (bei 700°) *Stählen* nach der Spannungskompensationsmethode gemessen, die von den übrigen Beimengungen (Mn, Si, P, S, Cu, Ni, Cr) herrührenden Widerstandserhöhungen abgezogen, wobei von den Angaben Gumlichs (Wiss. Abh. d. Phys.-Techn. Reichsanst. **4** [1918.]) u. Benedicks (Ztschr. f. physik. Ch. **40**. 545; C. **1902**. II. 1) Gebrauch gemacht wurde, u. die nun sich ergebenden Widerstände als Funktion des C-Gehaltes dargestellt. Von 0,05% bis 0,86% C scheint die Funktion geradlinig zu sein, bei ca. 0,9% tritt ein Knick auf, zu kohlenstoffreicheren Proben hin wächst der Widerstand langsamer u. weniger regelmäßig; von ca. 1,5% C an sind die Werte mit den übrigen kaum vergleichbar, da hier eine Graphitausscheidung zu beobachten ist. Der spezif. Widerstand des reinen Fe wird zu 10,0 gefunden, der des Eutektoids mit 0,9% C beträgt 14,7. Die Betrachtung des gemessenen Widerstandes, als einer Summe von den einzelnen Bestandteilen zukommenden Widerständen, liefert für den *Zementit* den Wert 70 Mikroohm·cm; eine 17 mm lange Zementitprobe wies einen Widerstand von ca. 95 Mikroohm·cm auf, was durch die Porosität derselben zu erklären ist. (Ztschr. f. Physik **20**. 209 bis 228 1923. Versuchsanst. d. Fa. F. Krupp A.-G., Essen.) Bikerman.

**G. Borelius** und **F. Gunneson**, *Temperaturperioden bei der Abgabe okkludierter Gase durch Eisen.* Die Geschwindigkeit, mit der okkludierte Gase bei gleichmäßigem Temp.-Anstieg von Fe abgegeben werden, zeigt eine Periodizität, die mit den von den Vff. beobachteten Z-Umwandlungen zusammenhängt (vgl. Ann der Physik [4] **67**. 227; C. **1922**. III. 814). Das zu untersuchende Elektrolyteisen befand sich in einem evakuierten, an ein Manometer angeschlossenen Quarzrohr. Nach dem Abkühlen in fl. Luft ließ man die Temp. um 2° pro Min. steigen u. beobachtete den Druck nach je 2 Min. Die dem Original beigefügten Kurven enthalten als Ordinate den Druckzuwachs in der Min. (als Mittelwert von 12 Min. erhalten), als Abscisse die Temp. Bei einem *H-haltigen Fe* beginnt die Gasabgabe bereits bei —5°; weitere Perioden der Gasabgabe werden bei etwa 150, 220, 300, 460, 530 u. 600° beobachtet. Beim Entmagnetisierungspunkt (etwa 760°) findet starke Gasabsorption statt. Analog behandeltes *N-haltiges Fe* beginnt erst bei etwa 500° den N abzugeben; weitere Perioden bei etwa 600, 700, 800 u. 900°. (Nature **113**. 82—83. Stockholm, Techn. Hochsch.) Mugdan.

**P. P. Fedotieff** und **W. W. Stender**, *Die Gewinnung des Zinks durch Elektrolyse von Sulfatlösungen.* Zur Elektrolyse von $ZnSO_4$-Lsgg. wurde Pb als Anode, Al als Kathode benutzt. Die Stromausbeute ist abhängig von der Konz. des $Zn^{\cdot\cdot}$ u. $H^{\cdot}$ im Elektrolyten, der Stromdichte, der Temp. u. von Verunreinigungen. Wegen der Ergebnisse der zahlreichen Messungen über die Einflüsse der einzelnen genannten Faktoren muß auf die Kurven u. Tabellen der Originalarbeit verwiesen werden. Die Energie wird am besten ausgenutzt bei Stromdichten vom 500 A/qm u. 6—18% $H_2SO_4$; bei 20 mm Elektrodenabstand sind in diesem Falle zur Abscheidung von 1 kg Zn 3,3 Kilowattstunden erforderlich; bei Vergrößerung des Elektrodenabstands wird der Energieverbrauch entsprechend erhöht. Auf einer Al-Kathode von ca. 1 qdcm wurden bei 500 Amp. u. 25°, bei Endaciditäten von

2—12% $H_2SO_4$ durchschnittlich 88,2% Stromausbeute erzielt. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **130**. 51—62. 1923. Petrograd, Polytechn. Inst.) HABERLAND.

**P. P. Fedotieff**, *Versuche zur Gewinnung des Mangans durch Elektrolyse der wässerigen Lösungen seiner Salze.* (Verss. von S Gorodkoff.) Unter verschiedensten Bedingungen angestellte Verss. zur elektrolyt. Darst. hochprozentigen metall. *Mn* hatten nicht den gewünschten Erfolg. Die erhaltenen Ndd. enthalten stets Manganoxydhydrate beigemischt. Als vorteilhafteste Methode erwies sich folgende: Elektrolyse neutraler oder schwach saurer 6,5 n.-$MnCl_2$-Lsgg. bei 5°, Stromdichte nicht unter 20 Amp./qdcm, Kupferkathode. Die so erhaltenen Mn-Ndd. enthalten 65% metall. Mn, das sich durch Waschen mit W., A. u. Al. u. Trocknen im $CO_2$-Strom vor erheblicher Oxydation schützen ließ. $MnSO_4$-Lsg. ist als Anodenfl. wenig geeignet, da die Kathodenfl. in diesem Falle sauer wird u. zur Neutralisation eines ständigen Zusatzes von $MnCO_3$ bedarf. Das sich anfangs silberähnlich abscheidende Metall wird bald grau u. ganz dunkel, der Nd. läßt sich von der Elektrode schwer abtrennen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **130**. 18—24. 1923. St. Petersburg, Polytechn. Inst.) HABERLAND.

**E. H. Riesenfeld**, *Über Sulfitoamminokobaltiate.* Nach Verss. von **Walter Petrich**. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **132**. 99—116. 1923. — C. **1924** I. 26.) Jo.

**St. Maracineanu**, *Untersuchungen über das Eindringen radioaktiver Substanzen in Metalle.* Die Radioaktivität eines *Po*-Nd. nimmt mit der Zeit ab nach dem Exponentialgesetz mit der Periode 138 Tage. Ist aber Po auf eine dünne *Au*- oder *Pb*-Platte niedergeschlagen, deren entgegengesetzte Fläche an die Ionisationskammer grenzt, so merkt man ein anfängliches Wachstum der Aktivität, welches im Falle einer 0,03 mm starken Pb-Platte 8 Monate dauern kann. Dieselbe Aktivitätszunahme kann mit AcB reproduziert werden. Ihre Ursache ist augenscheinlich das allmähliche Eindringen des radioakt. Stoffes im Metall; dementsprechend wird die Erscheinung bei höheren Tempp. (150—200°) viel stärker ausgeprägt. Das Glas ist für Po u. AcB völlig undurchdringlich. (C. r. d. l'Acad. des sciences **177**. 1215 bis 1217. 1923.) BIKERMAN.

**W. Herz** und **Maria Hellebrandt**, *Die Löslichkeit von Bleichlorid und Bleibromid in wässerigen Lösungen von Alkali- und Erdalkalichloridsalzen.* Die Bestst. wurden im Schütteltherostaten bei 25° vorgenommen, indem überschüssiges $PbCl_2$ bezw. $PbBr_2$ mit den Salzlsgg. zusammengegeben u. 18 Stdn. geschüttelt wurden. Von Salzlsgg. wurden angewandt: NaCl, $SrCl_2$, NaBr, $CaBr_2$, $CaCl_2$, $BaCl_2$, KBr, $SrBr_2$ u. $BaBr_2$. Aus den Tabellen u. den (im Original nicht veröffentlichten) Löslichkeitskurven ist folgendes zu entnehmen: Gemeinschaftlich ist allen Kurven, daß die Löslichkeit von $PbCl_2$ durch Salzzusatz zuerst fällt u. dann ansteigt, in Übereinstimmung mit den Befunden v. ENDES (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **26**. 129; C. **1901**. I. 357). $PbCl_2$ ist in Alkali- oder Erdalkalibromiden leichter l. als in den entsprechenden gleich konz. Chloriden. Die Löslichkeitserniedrigung bei den Chloriden ist am stärksten bei einer Konz. von ca. 1 Äquivalentnormalität; von hier ab wächst sie mit der Konz., u. zwar um so erheblicher, je größer die Konz. wird. Bis 1 n.-Lsgg. sind die gel. Pb-Mengen fast gleich groß, hier spielt das Kation demnach keine ausschlaggebende Rolle. Oberhalb dieser Konz. steigt bei den Alkalichloriden die Löslichkeit mit fallendem, bei den Erdalkalichloriden mit steigendem At.-Gew. des Kations. Die Stärke des Einflusses der Chloride nachgenannter Kationen auf die Löslichkeit von $PbCl_2$ wächst bis 3,6 n. in der Reihenfolge: K, Ca, Na, Sr, Ba; über 3,6 n. ist die Folge: K, Ca, Sr, Na, Ba. Dieselben Beziehungen ergeben sich zwischen $PbCl_2$ u. Bromsalzen; die geringste Löslichkeit findet sich hier bei 0,5 n.-Lsgg. Der Einfluß der Kationen auf die Löslichkeit wächst in der Reihe: K, Ca, Sr, Na, Ba. — Analoge Verhältnisse zeigen sich bei der Lsg. von $PbBr_2$ in den Salzlsgg. — Der Unterschied der gel.

Pb-Menge bei Verwendung von $PbCl_2$ oder $PbBr_2$ im selben Lösungsm. ist nicht groß, er wird jedoch für dasselbe Pb-Salz beträchtlich in einer Chlorid- oder Bromidlsg. Der Einfluß des Lösungsm. ist also stärker als der des zu lösenden Stoffes. In den Gebieten geringer Salzkonz. überschreitet die Löslichkeit von $PbCl_2$ die des $PbBr_2$, bei größeren Konzz. ist das Verh. umgekehrt. In diesem letzteren Falle beruht die größere Löslichkeit von $PbBr_2$ auf der größeren Tendenz zur B. von Komplexverbb., während die größere Löslichkeit von $PbCl_2$ bei niederen Konzz. eine einfache Folge seiner größeren Löslichkeit in W. ist. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **130** 188—98. 1923. Breslau, Univ.) Haberland.

**N. Demassieux**, *Das Gleichgewicht zwischen Bleijodid und den Jodiden des Kaliums und Ammoniums in wässeriger Lösung.* Die Unterss. der Systeme: $PbJ_2$ — KJ — $H_2O$ u. $PbJ_2$ — $NH_4J$ — $H_2O$ nach der Löslichkeitsmethode erweist die Existenz der Verbb. $PbJ_2 \cdot KJ \cdot 2H_2O$ bezw. $PbJ_2 \cdot NH_4J \cdot 2H_2O$. Andere vielfach in der Literatur beschriebene Verbb. konnten nicht aufgefunden werden (C. r. d. l'Acad. des sciences **177**. 51—54. 1923.) K. Lindner.

**Theodore W. Richards** und **Paul Putzeys**, *Das Atomgewicht von Blei vom belgischen Kongo.* Das radioaktive Metall, das eine Mischprobe aus verschiedenen U-Mineralien des Kongogebietes darstellte, wurde in $HNO_3$ gel., mehrfach als $Pb(NO_3)_2$ umkrystallisiert, mit HCl gefällt u. das $PbCl_2$ mehrfach umkrystallisiert. Nach dem Schmelzen im Platinschiffchen im $H_2$-Strom u. Abkühlen im $N_2$-Strom wurde der Cl-Gehalt nephelometr. bestimmt, woraus sich das At.-Gew. zu 206,20 ergab. Das Pb besteht also, wenn man annimmt, daß es nur aus Uranblei u. gewöhnlichem Blei besteht, zu 88% aus dem ersteren u. zu 12% aus dem letzteren. Die Mineralien müssen sich lange nach dem Absetzen des Uraninits gebildet haben, in dessen Begleitung sie auf der Fundstätte vorkommen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **45** 2954—58. 1923. Cambridge [Mass.] Harvard Univ.) Herter.

**Robert S. Mulliken**, *Die Trennung von Isotopen. Anwendung des systematischen Fraktionierens auf Quecksilber in einem Schnell-Verdampfungs- und Diffusionsapparat.* (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **44**. 2387; C. **1923**. III. 820.) Bei dem vom Vf. zum Trennen der Isotopen des Hg benutzten Verf. wird das Metall bei niedrigem Druck unter solchen Bedingungen verdampft, daß hierbei schon eine teilweise Trennung der Isotopen eintritt. Der Hg-Dampf wird dann einer molekularen Diffusion unterworfen, wodurch eine weitere Trennung der Isotopen bewirkt wird. Diese Operationen werden systemat. wiederholt, so daß es gelingt, Fraktionen zu erhalten, die sich durch ihre D. unterscheiden. Die Diffusion, welche vornehmlich die Trennung der Isotopen hervorruft, findet durch die Wandung eines 1 m langen Zylinders aus dünnem Filtrierpapier statt. Der App. besteht aus 6 gleich gebauten „Einheiten", die sämtlich mit derselben Luftpumpe verbunden sind, jedoch durch Dreiweghähne auch einzeln aus der gemeinsamen Leitung ausgeschaltet werden können, was bei Reparaturen u. beim Erneuern der in den Verdampfungsgefäßen zurückbleibenden Fraktionen erforderlich ist. Das Entleeren dieser Gefäße erfolgt mittels eines bis auf ihren Boden reichenden eingeschmolzenen Heberrohres derart, daß nur ein ganz geringer Teil der in ihnen vorhandenen Fraktion zurückbleibt. Die bisher ausgeführten Verss. dienten wesentlich zur Ermittlung der zweckmäßigsten Einrichtung des App. u. der bei seiner Handhabung zu beobachtenden Maßregeln. Das Ergebnis der Verss. — die Trennung von 0,012 Einheiten des At.-Gew. zwischen zwei 22 ccm betragenden Endfraktionen — wird als ein vorläufiges bezeichnet. Um 0,3 Einheiten bei Fraktionen von 50 ccm zu erhalten, müßte ein Jahr lang ununterbrochen gearbeitet werden. Für den Trennungskoeffizienten des Hg wurde der neue Wert 0,0063 ermittelt. Wertvolle Fingerzeige für die Einrichtung des benutzten App. gab die theoret. Unters. der symmetr. *Fraktionierung*, bei der eine Probe der ursprünglich homogenen Substanz in eine

Anzahl gleich großer Teile $Q_0$ zerlegt wird, die sich in gleichen Abständen $\Delta M$ beiderseits von der ursprünglichen Zus. befinden. Die in der Abhandlung ausführlich mitgeteilte Unters. führt zu dem Ergebnis, daß die zur Erzielung einer Endfraktion erforderliche Zeit $t = C' \cdot (\Delta M)^3 \cdot Q_0 / D E^3 B^3$ ist, in der $D$ die Bildungsgeschwindigkeit der leichteren Fraktion, $E$ den Nutzeffekt, d. h. das Verhältnis der tatsächlich stattfindenden Trennung zu der unter idealen Bedingungen möglichen, u. $B$ der Trennungskoeffizient ist; $C'$ ist eine Konstante. Die Gleichung läßt erkennen, daß es, besonders bei kleinem $B$, schwierig ist, große Werte von $\Delta M$ zu erhalten, u. zeigt die relative Bedeutung von $Q_0$, $D$ u. $E$. Die Trennung erfolgt am schnellsten, wenn der Wert von $E^4 D$ ein Maximum ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. **45** 1592—1604. 1923. Chicago [Ill.], Univ.) Böttger.

**M. L. Dey**, *Phototrope Verbindungen des Quecksilbers.* Vf. teilt unter Bezugnahme auf die Notiz von Venkataramaiah u. Rao (Nature **111**. 775: C. **1923**. III. 299) mit, daß die von ihm erhaltene Verb. $2 HgS \cdot HgJ_2$ bemerkenswerte phototrop. Eigenschaften aufweist. Phototropie zeigen mehr oder weniger alle komplexen Hg-Sulfide von der Form $HgS \cdot HgX_2$ oder $2 HgS \cdot HgX_2$, worin X ein Halogen oder ein einwertiges Säureradikal, einschließlich CNS, bedeutet, von denen $2 HgS \cdot HgJ_2$ die empfindlichste Verb. ist. (Nature **112**. 240. 1923. Kirkee.) K. Wolf.

**F. Bourion** und **E. Rouyer**, *Über die Assoziation des Mercurichlorids.* Vff. bestimmen die Erhöhungen der Kpp. von $HgCl_2$-Lsgg. 10 verschiedener ansteigender Konzz. Der Faktoren des Gleichgewichtes: $n\text{-}HgCl_2 \rightleftharpoons (HgCl_2)_n$ ist 3 außer bei den ganz geringen Konzz. Die Gleichgewichtskonstante liegt zwischen 2,78 u. 2,86. Vff. nehmen nicht einfache Assoziation, sondern die B. eines Komplexsalzes $Hg[HgCl_3]_2$ an (C. r. d. l'Acad. des sciences **177**. 54—56. 1923.) K. Lindner.

**Edwards J. Weeks**, *Die Darstellung und Eigenschaften des Silberantimonids.* $Ag_3Sb$ bildet sich beim Durchleiten von $SbH_3$ durch verd. $AgNO_3$-Lsg. in der Kälte u. wurde in silberweißen, rhomb. Krystallen erhalten, unl. in h. u. k., konz. u. verd. $H_2SO_4$ u. HCl u. in k. verd. $HNO_3$; l. in sd. verd. $HNO_3$. (Chem. News **127**. 319. 1923. East Dulwich.) Nitsche.

**F. S. Williamson**, *Basisches Kupfersulfat.* $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$ wird in W. gel., u. zur verd. Lsg. werden verschiedene Mengen NaOH (0,5 bis 2 Mol. auf 1 Mol. $CuSO_4$) gegeben. Im Nd. wird Cu durch Elektrolyse, Sulfat wie in früheren Arbeiten (vgl. Journ. Physical Chem. **27**. 380. 480; C. **1923**. III. 354. 1596) bestimmt. Die Ergebnisse stimmen mit denen von Pickering (vgl. Chem. News **47**. 181 [1883]) überein. Der bei Anwendung bis zu 1,5 Mol. Alkali pro Mol. $CuSO_4$ erhaltene Nd. hat die konstante Zus. $CuSO_4 \cdot 3 CuO \cdot 4 H_2O$. Das von Young u. Stearn (Journ. Americ. Chem. Soc. **38**. 1947; C. **1917**. I. 166) unter angeblichen Gleichgewichtsbedingungen gefundene Salz $CuSO_4 \cdot 2 CuO \cdot 2 H_2O$ tritt bei den Unterss. des Vfs. nicht auf. Vf. ist der Ansicht, daß es sich bei den bas. Kupfersulfaten möglicherweise um bas. Salze handelt, die $CuSO_4$ adsorbieren. (Journ. Physical Chem. **27**. 789—97. 1923. Cornell-Univ.) Josephy.

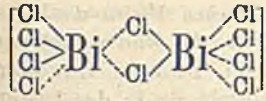
**E. Moles** und **M. Payá**, *Über das System Kupfer-Sauerstoff.* Die Absorption von $O_2$ durch Cu setzt in merklichem Maße bei 350° ein, sie ist der zur Verfügung stehenden Oberfläche proportional. Bei gleicher (ursprünglicher) Oberfläche u. steigender Temp. steigt der log des in gleicher Zeit absorbierten Vol. $O_2$ linear mit der Temp. — Die bisherigen Angaben über die Dissoziation des CuO u. die B. fester Lsgg. von CuO u. $Cu_2O$ sind widersprechend, sie beziehen sich auf höhere Tempp. (900° u. darüber), für tiefere Tempp. fehlen Angaben. — Die Vff. arbeiten mit Kahlbaumschem *Kupferoxyd in Fäden* u. in Pulverform (aus Nitrat); ersteres enthält ca. 40% CuO, 60% $Cu_2O$. Die mit diesem Gemisch beobachteten Dissoziationsdrucke sind zwischen 550 u. 1000° vollkommen reversibel u. reproduzierbar (550° 0,2, 785° 1,0, 845° 2,4—2,5, 900° 7,7—7,9, 960° 25,5—26,0, 1000° 66,5 mm).

Hält man das Gemisch lange bei 1000° in $O_2$ von Atmosphärendruck, so resultieren höhere Werte, wie sie reinem CuO zukommen, während das käufliche Kupferoxyd eine feste Lsg. von $Cu_2O$ in CuO ist. Das pulverisierte Oxyd backt bei hoher Temp. zusammen u. absorbiert kaum Sauerstoff. — Das aus Nitrat hergestellte pulverige CuO enthält bekanntlich (Richards, 1892) große Mengen absorbierter Gase. Bei jedem Erwärmen u. Evakuieren werden die Drucke kleiner, zugleich backt das Pulver zusammen. Für frisch gepulverte Substanz steigen die p-Werte wieder an, was auf eine Oberflächenerscheinung hinweist. Wahrscheinlich bildet die zusammengebackte M. keine feste Lsg. von $Cu_2O$ in CuO. Unter günstigen Bedingungen kann man für das von Fremdgasen befreite, zusammengebackte CuO reproduzierbare Werte für den Sauerstoffdruck erhalten: 845° 12,2—12,9, 960° 48,8 bis 49,0 mm. Die Zus. des Oxyds ist 76% Cu statt 80, auch wenn man im Vakuum auf 1000° erhitzt.

Bei der quantitativen *Analyse von Luft* erhitzt man das Cu auf mindestens 750°, wo der Dissoziationsdruck des CuO-$Cu_2O$-Gemisches mindestens 1—2 mm beträgt, also nicht aller Luftsauerstoff vom Cu aufgenommen wird. Das erklärt Jollys etwas zu hohen Wert für die D. von Stickstoff u. abnorme Daten für die Zus. der Luft. Nach der n. D. der Luft sind 21,0 Vol.-% Sauerstoff. Benutzt man Cu, so muß man bei möglichst tiefer Temp. arbeiten, doch erhält man auch dann keine quantitative Absorption. (Anales soc. espanola Fis. Quim. **20**. 563—70. 1922. Madrid, Lab de Invest. Fis.) W. A. Roth.

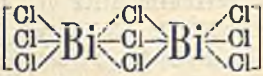
**E. Schröder** und **G. Tammann**, *Die Geschwindigkeit der Einwirkung von Sauerstoff, Stickoxyd und Stickoxydul auf Metalle.* Die Unters. des Anlaufs von *Fe* u. *Ni* in reinem $O_2$ bei verschiedenen Drucken hat dieselben Resultate gegeben, wie der früher unters. Anlauf in $O_2$-$N_2$-Gemischen (vgl. Tammann u. Köster, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **123**. 196; C. **1923**. III. 188). Wird der Partialdruck des reinen $O_2$ noch mehr erniedrigt als bei den früheren Verss., so kommt man in ein Gebiet, in dem für jeden unveränderlichen Druck sich ein besonderes Bündel von logarithm. Geraden ergibt. (Tabellen im Original.) In weiten Grenzen ist der Anlauf von *Fe* u. *Ni* in $O_2$ vom Druck des $O_2$ unabhängig. Erst bei kleinen Drucken (besonders gering bei Fe) nimmt die anfängliche Verdickungsgeschwindigkeit mit sinkendem $O_2$ Druck stark ab. Die graph. Darst. der Abhängigkeit von Anfangsgeschwindigkeit u. Druck bei derselben Temp. ergibt eine den Adsorptionsisothermen von Gasen an C ganz ähnliche Kurve, woraus zu schließen ist, daß auf den oxyd. Anlaufsschichten eine Schicht adsorbierten $O_2$ lagert. *Cu* zeigte ein anderes Verh. Unter kleinem Druck wird mehr Cu oxydiert als bei höherem. Anfänglich ist die Verdickungsgeschwindigkeit der Oxydhäute auf Cu unter kleinen $O_2$-Drucken geringer als unter höheren, dann wird bei kleinen Drucken die vorhandene Oxydschicht in eine durchlässigere Oxydhaut umgewandelt; bei höheren Drucken findet diese Umwandlung nicht statt — Bei 760 mm ist der Anlauf von Fe in Luft, $O_2$ u. NO bei gleicher Temp. derselbe, in $N_2O$ ist eine geringe Verlangsamung zu bemerken. Beim Anlauf des Ni in NO u. $N_2O$ bildet sich zuerst eine schwer durchlässige Haut, die sich bei 280 $\mu\mu$ äquivalenter Luftschichtdicke in eine durchlässige verwandelt. Nach B. dieser letzteren ist der Verlauf des Anlaufs des Ni in NO u. $N_2O$ ähnlich dem in $O_2$- u. $N_2O_2$-Gemischen unter einem Partialdruck des $O_2$ von mehr als 150 mm. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **128**. 179—206. 1923 Göttingen, Univ.) Haberland.

**A. Gutbier** und **Manfred Müller**, *Studien über Chlorobismutiate.* Es existieren organ. Ammoniumderivv. folgender Bi-chlorosäuren: $H_3[BiCl_5]$, $H_3[Bi_2Cl_9]$ u. $H_3[BiCl_6]$. Die Unterss. über die Ursache der Entstehung dieser verschiedenen Typen ist noch nicht abgeschlossen. Die Koordinationszahl der Verbb. scheint durchweg 6 zu sein, wobei Vff. für die Säure $H_3[BiCl_5]$ ein zweikerniges Anion annehmen:




$(BiCl_5)_2''''$

$(BiCl_6)'''$




$(Bi_2Cl_9)'''$

Die organ. Derivv. stellen Vff. aus $BiCl_3$ durch Umsetzung mit dem Chlorid der organ. Base im Verhältnis 1 : 3 in Ggw. von wss. Salzsäure dar. Die farblosen krystallisierten Verbb. lösen sich in wss. HCl-Lsg. u. werden durch W. unter Hydrolyse zers.

Experimentelles. *μ-Dichlorooctachlorodibismutiate. Dimethylaniliniumsalz*, $[C_6H_5 \cdot NH \cdot (CH_3)_2]_4[BiCl_5]_2$, Prismen. — *Diäthylaniliniumsalz*, $[C_6H_5 \cdot NH \cdot (C_2H_5)_2]_4[BiCl_5]_2$, rhomb. Krystalle. — *μ-Trichlorohexachlorodibismutiate. Methylammoniumsalz*, $[CH_3 \cdot NH_3]_3[Bi_2Cl_9]$, rhomb. Tafeln. — *Tetramethylammoniumsalz*, $[(CH_3)_4 \cdot N]_3[Bi_2Cl_9]$, Blättchen. — *Triäthylammoniumsalz*, $[(C_2H_5)_3 \cdot NH]_3[Bi_2Cl_9]$, monokline Nadeln. — *Tetraäthylammoniumsalz*, $[(C_2H_5)_4N]_3[Bi_2Cl_9]$, rhomb. Krystalle, die schnell verwittern. — *n-Propylammoniumsalz*, $[C_3H_7 \cdot NH_3]_3[Bi_2Cl_9]$, rhomb. Krystalle. — *Tripropylammoniumsalz*, $[(C_3H_7)_3 \cdot NH]_3[Bi_2Cl_9]$, rhomb. Krystalle. — *n-Butylammoniumsalz*, $[C_4H_9 \cdot NH_3]_3[Bi_2Cl_9]$, rhomb. Krystalle. — *i-Butylammoniumsalz*, $[(C_4H_9) \cdot NH_3]_3[Bi_2Cl_9]$, rhomb. Blättchen. — *i-Amylammoniumsalz*, $[C_5H_{11} \cdot NH_3]_3[Bi_2Cl_9]$, rhomb. Blättchen. — *Hexachlorobismutiate. Dimethylammoniumsalz*, $[(CH_3)_2 \cdot NH_2]_3[BiCl_6]$, flache, rhomb. Prismen. — *Trimethylammoniumsalz*, $[(CH_3)_3 \cdot NH]_3[BiCl_6]$, monokline Nadeln. — *Äthylammoniumsalz*, $[C_2H_5 \cdot NH_3]_3[BiCl_6]$, monokline Nadeln. — *Diäthylammoniumsalz*, $[(C_2H_5)_2 \cdot NH_2]_3[BiCl_6]$, monokline Krystalle. — *i-Propylammoniumsalz*, $[C_3H_7 \cdot NH_3]_3[BiCl_6]$, rhomb. Krystalle. — *Dipropylammoniumsalz*, $[(C_3H_7)_2 \cdot NH_2]_3[BiCl_6]$, rhomb. Tafeln. — *Allylammoniumsalz*, $[C_3H_5 \cdot NH_3]_3[BiCl_6]$, rhomb. Krystalle. — *Guanidiniumsalz*, $[C \cdot NH \cdot NH_2 \cdot NH_2]_3[BiCl_6]$, monokline Nadeln. — *Monomethylaniliniumsalz*, $[C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot CH_3]_3[BiCl_6]$, rhomb. Krystalle. — *Monoäthylaniliniumsalz*, $[C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot C_2H_5]_3[BiCl_6]$, rhomb. Krystalle. — *i-Amylaniliniumsalz*, $[C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot C_5H_{11}][BiCl_6]$, rhomb. Krystalle. — *Pyridiniumsalz*, $[C_5H_5 \cdot NH]_3[BiCl_6]$, Nadeln. — *α-Picoliniumsalz*, $[C_5H_4 \cdot CH_3 \cdot NH]_3[BiCl_6]$, Tafeln. — *β-Picoliniumsalz*, $[C_5H_4 \cdot CH_3 \cdot NH]_3[BiCl_6]$, Nadeln. — *Lutidiniumsalz*, $[C_5H_3 \cdot (CH_3)_2 \cdot NH][BiCl_6]$, Blättchen u. Nadeln. — *Kollidiniumsalz*, $[C_5H_2 \cdot (CH_3)_3 \cdot NH]_3[BiCl_6]$, Blättchen. — *Chinoliniumsalz*, $[C_9H_7 \cdot NH]_3[BiCl_6]$, Prismen. — *i-Chinoliniumsalz*, $[C_9H_7 \cdot NH]_3[BiCl_6]$, Blättchen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **128**. 137—52. 1923. Stuttgart, Techn. Hochschule.) K. Lindner.

**E. Moles** und **R. Portillo**, *Über die Oxalate des Wismuts.* Die bisherigen Angaben sind unklar u. scheinen sich vielfach auf Gemische zu beziehen, namentlich der Wassergehalt des *neutralen Oxalats* scheint stark zu schwanken. Nach den Verss. der Vff. krystallisiert es mit aq, von denen 6 bei 130—150° fortgehen. Das weiße, bald krystallin., bald mehr oder weniger amorphe *Heptahydrat* wird dabei je nach der Herst. ziegelrot, fleischrot oder rosa. An der Luft wird das *rote Monohydrat* unter Wasseraufnahme wieder weiß u. gibt wieder Heptahydrat; dabei werden verschiedene Farbtöne (als letzter ein Hellgelb) durchlaufen. Ob das hellgelbe Salz einer bestimmten Hydratstufe entspricht (56,4% Bi), ist nicht sicher. Von dem im Komplex verbeibenden letzten Wassermol. übersteht die Hälfte auch die Hydrolyse, denn das Hydrolysenprod. hat bis 120° die Formel $C_2O_4$ (BiO) $^1/_2$ $H_2O$. Vielleicht ist das im neutralen Oxalat $Bi_2(C_2O_4)_3 \cdot H_2O$ verbleibende Wassermol. ebenfalls auf die beiden Bi-Atome verteilt. Das neutrale Oxalat wird aus $Bi(OH)_3$, aus Mannit-Wismutnitrat, aus $(BiO)_2CO_3$, aus $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ u. Oxalsäure dargestellt. — Das Monohydrat ist in $HNO_3$ u. HCl l. Das bas. Salz $BiO(C_2O_4) \cdot {}^1/_2 H_2O$ ist weiß, unl. u. wird, auf 130—150° erhitzt, schmutziggrau. (Anales soc. espanola Fis. Quim. **21**. 401—8. 1923. Madrid, Lab. de Invest. Fis.) W. A. Roth.

**Wilhelm Biltz und Carl Haase**, *Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre.* XXII. (XXI. vgl. Biltz u. Fischer, S. 745.) *Über die Bildungswärmen innermetallischer Verbindungen.* (2. Mitteilung) (1. Mitt. vgl. Biltz u. Hohorst, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **121.** 1; C **1922.** III. 334.) Mittels des in der 1. Mitt. beschriebenen App. wurden weitere Legierungen in bezug auf ihre Bildungswärmen untersucht. Es wurden bestimmt: $NaCd_5$ + 12,4 Cal., $NaCd_2$ + 8,5 Cal., $FeAl_3$ + 25 Cal. Für die folgenden Verbb., bei denen HCl als calorimetr. Lösungsm. nicht in Frage kam, wurden Br-haltige Lösungsmm. benutzt. Für $Cu_2Cd_3$ (Lösungsm. Herschkowitsche Lsg., vgl. Ztschr. f. physik. Ch. **27.** 153 [1898]) wurde die Bildungswärme bestimmt mit —1,3 Cal. $Cu_3Sb$: Lösungsm. $FeCl_3$-Br-Lsg. (10 g krystallisiertes $FeCl_3$ + 20 ccm konz. HCl + 30 ccm Herschkowitscher Lsg. mit Br gesätt. D. 1,60); Bildungswärme gefunden + 2,9, + 2,3 u. + 2,8 Cal. Hierbei stellte sich heraus, daß die Lösungswärmen von Sb, Sb-haltigen Mischungen, sowie von $Cu_3Sb$ nicht unabhängig sind von der Konz., sie sinken mit zunehmender Menge des Gelösten. Thermochem. ist die beobachtete Molekularwärme dieser Verb. größer, als die nach dem Neumann-Koppschen Gesetz berechnete. — Verbb. aus Sb u. Cd Lösungsm.: 1 Teil krystallisiertes $FeBr_3$, 1 Teil konz. HCl, 2 Teile W. mit Br gesätt. D. 1,76. *Verb SbCd* + 3,5 u. + 2,1 Cal. je nach Beschaffenheit des Cd (ob gerappelt u. gesiebt oder zerschnittenes dünnes Blech). $Sb_2Cd_3$ + 4 Cal. — Für die untersuchten Verbb. wurden gefunden $D.D^{25}_4$: $NaCd_2$ Stücke 5,645, Splitter 5,656; $NaCd_5$ 7,031 u. 7,108; $FeAl_3$ 3,896; $Cu_2Cd_3$ Pulver 9,040 u. 9,002, Stücke (abgeschreckt) 9,063; $Cu_3Sb$ getempert, Pulver, 8,794, abgeschreckt, Pulver 8,752, Stücke 8,722; *SbCd* Stücke 6,900 u. 7,014; $Sb_2Cd_3$ 7,078 u. 6,985. Berechnung der prozent. Kontraktionen, die bei B. der Verbb. aus den Elementen stattfindet, ergab folgende Werte: $NaCd_2$ 11,8; $NaCd_5$ 6,7; $FeAl_3$ 5,1, $Cu_2Cd_3$ 3,4; $Cu_3Sb$ 10,1; SbCd —7,4; $Sb_2Cd_3$ —9,0. Eine Zusammenstellung der Bildungswärmen, des Quotienten Bildungswärme: Zahl der die Legierung bildenden Atome u. der Spannungsreihe der in beiden Mitteilungen unters. Verbb. ergibt (Tabelle vgl. Original), daß die chem. Verwandtschaft der Metalle zueinander um so kleiner zu sein scheint, je edler die Metalle sind. An der Spitze stehen die nur aus unedlen Metallen bestehenden Mg- u. Al-Verbb. ($Mg_4Al_3$, $FeAl_3$, $Mg_4Ca_3$, MgCd, $MgZn_2$) mit den größten Bildungswärmen, dann folgen Paare mit einem edlen u. einem unedlen Metall, u. schließlich die nur aus edleren Metallen bestehenden Sb- u. Cu-Verbb. mit den kleinsten Bildungswärmen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **129.** 141—61. 1923. Hannover, Techn. Hochsch.) Haberland.

**Wilhelm Biltz und Carl Messerknecht**, *Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre.* XXIII. *Über die Ammoniakate der Zinkhalogenide.* (XXII. vgl. vorst. Ref.) Von den vielfach untersuchten $NH_3$-Verbb. der Zn-Halogenide werden einige tensimetr. u. calorimetr. Ergänzungen gegeben. Bei den *Zinkchloridammoniakaten* zeigten die Isothermen das Auftreten von *Dekamminzinkchlorid*, $ZnCl_2 \cdot 10NH_3$, bei —78,5°, das auch bei —70° noch vorhanden, bei —50° aber nicht mehr anwesend war. Beim Abbau eines aus dem Dekammin erhaltenen *Hexamminzinkchlorids* zeigte sich in der Kurve kein einem zweiphasigen Bodenkörper entsprechendes Horizontalstück, sondern ein kontinuierlicher Abfall: wird jedoch eine aus $ZnCl_2$ + $NH_3$ nur bis zum Hexammin aufgebaute Verb. dem isothermen Abbau unterworfen, so folgt eine Horizontale, die bis in die Nähe von 4 Mol. reicht. Der Druckabfall der 127,5° Isotherme bei der Konz. von 1,06 Mol. $NH_3$ deutet auf die Existenz des *Monamminzinkchlorids* hin. Messungen an *Zinkbromidammoniakaten* zeigen in der 130° Isothermen das Bestehen von *Monoamminzinkbromid* an; eine höhere $NH_3$-Verb. als Hexammin wurde nicht gefunden. Abbau von Hexammin, das lange mit überschüssigem $NH_3$ in Berührung war, zeigte stufenweisen Abbau; Präparate, die gar nicht oder nur kurze Zeit mit $NH_3$ in Berührung

waren, zeigten n. Abbau mit einem 2-phasigen Bodenkörper. — *Zinkjodidammoniakate*; auch hier wurde keine höhere Verb. als Hexammin gefunden. Der Abbau des *Hexamminzinkjodids* erfolgt analog dem Bromid in deutlichen Stufen bezw. n. Über die Existenz eines Monammins sagen die vorliegenden Isothermen nichts aus. Von neuberechneten Bildungswärmen der Ammoniakate seien folgende Zahlen angeführt: Zinkchloridammoniakate. A. Teilbildungswärmen (= Wärmemengen, die beim Aufbau eines Ammoniakats aus der nächst niederen Stufe frei werden): aus Tensionen thermodynam. berechnet: $ZnCl_2 \cdot 10H_2O$ 7,07; $ZnCl_2 \cdot 6NH_3$ 10,70; $ZnCl_2 \cdot 4NH_3$ 11,82; $ZnCl_2 \cdot 2NH_3$ 19,2; $ZnCl_2 \cdot 1NH_3$ 25; B. Gesamtbildungswärmen (aus Zn-Halogenid + $NH_3$): $ZnCl_2 \cdot 10NH_3$ 11,75; $ZnCl_2 \cdot 6NH_3$ 14,87; $ZnCl_2 \cdot 4NH_3$ 16,95; $ZnCl_2 \cdot 1NH_3$ 25. — Zinkbromidammoniakate: nach A.: $ZnBr_2 \cdot 6NH_3$ 11,02; $ZnBr_2 \cdot 4NH_3$ 13,55; $ZnBr_2 \cdot 2NH_3$ 19,9; $ZnBr_2 \cdot 1NH_3$ 24,1; nach B.: $ZnBr_2 \cdot 6NH_3$ 15,5; $ZnBr_2 \cdot 4NH_3$ (aus calorimetr. Messung berechnet) 17,8; $ZnBr_2 \cdot 2NH_3$ 22,0; $ZnBr_2 \cdot 1NH_3$ 24,1. — Zinkjodidammoniakate: nach A.: $ZnJ_2 \cdot 6NH_3$ 10,93; $ZnJ_2 \cdot 4NH_3$ 15,38; $ZnJ_2 \cdot 2NH_3$ 19,4; $ZnJ_2 \cdot 1NH_3$ 22; nach B.: $ZnJ_2 \cdot 6NH_3$ 15,7; $ZnJ_2 \cdot 4NH_3$ (aus calorimetr. Messung berechnet) 18,0; $ZnJ_2 \cdot 2NH_3$ (wie voriges) 21,0; $ZnJ_2 \cdot 1NH_3$ 22. Aus der Zusammenstellung der Teilbildungswärmen ergibt sich, daß bei den Tetramminen die Beständigkeit in der Reihenfolge Cl —> Br —> J zunimmt; bei den Diamminen ist die Reihenfolge Cl —> J —> Br, bei den Monamminen (falls das Jodid überhaupt existiert) J —> Br —> Cl. Die mit den Gesamtbildungswärmen gezeichneten Valenzisobaren lassen den geringen energet. Unterschied der Ammoniakate der Zinkhalogenide gut erkennen; hier sind die Reihenfolgen bei den Hexamminen u. Tetramminen Cl < Br < J, bei den Di- u. Monamminen Cl > Br > J. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **129**. 161 bis 175. 1923. Hannover, Techn. Hochsch.) Haberland.

**Mathias G. Räder**, *Untersuchungen über binäre Halogenidsysteme der vierwertigen Elemente.* I. *Systeme des vierwertigen Zinns.* Zur Prüfung der Frage, ob die auch von anderen Autoren als nicht existierend bezeichneten gemischten Zinnhalogenide sich bilden können, wird zunächst das System $SnBr_4 + SnJ_4$ untersucht. Aus den erhaltenen Schmelz- u. Siedekurven geht hervor, daß beim direkten Zusammenschmelzen der Komponenten keine nachweisbare chem. Verb. gebildet wird. Die von Lenormand (Journ. Pharm et Chim. **10**. 114) beschriebene *Verb.* $SnBr_2J_2$ existiert ebenfalls nicht. Die Abkühlungskurve der Schmelze dieser angeblichen Verb. verläuft, wie auch schon Auger (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 810; C. **1910**. I. 89) nachwies, ganz analog der der Bromid-Jodid-Mischung; auch die Verbb. $SnBr_3J$ $SnBrJ_3$ sind zu streichen, die Lenormand aus $SnBr_2J_2$ durch fraktionierte Dest. erhalten haben wollte. Aus den Destillationskurven des Vfs. ist zu ersehen, daß man aus der Schmelze durch Dest. ein Kondensat erhalten kann, das sich mit 25 Mol. % $SnJ_4$ der Zus. einer Verb. $SnBr_3J$ sehr nähert, wenn man die Dephlegmation berücksichtigt. Bei der Darst. der Lenormandschen Verb. $SnBr_2J_2$ findet demnach nur eine Oxydation von $Sn^{II}$ zu $Sn^{IV}$ nach folgender Gleichung statt: $2SnBr_2 + 2J_2 = SnBr_4 + SnJ_4$. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **130**. 325—32. 1923. Trondhjem, Techn. Hochsch.) Haberland.

**A. Gutbier, G. Kunze und E. Gühring**, *Über Derivate der Hexachlorozinnsäure.* Vff. stellen die Verbb. organ. Basen aus $H_2[SnCl_6]$ u. den Basen dar. $H_2[SnCl_6]$ wird nach dem Verf. von Seubert (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **20**. 793 [1887]) gewonnen. Die Verbb. sind in wss. HCl, A. u. W. l. Die wss. Lsgg. hydrolysieren nach einiger Zeit, besonders beim Verd. oder Erhitzen.

Experimentelles. *Hexachlorostannate. Methylammoniumsalz*, $[CH_3 \cdot NH_3]_2[SnCl_6]$, drei- u. sechsseitige Tafeln. — *Dimethylammoniumsalz*, $[(CH_3)_2 \cdot NH_2]_2[SnCl_6]$, Tafeln. — *Trimethylammoniumsalz*, $[(CH_3)_3 \cdot NH]_2[SnCl_6]$, Oktaeder u. Würfel. — *Tetramethylammoniumsalz*, $[(CH_3)_4 \cdot N]_2 \cdot [SnCl_6]$, Oktaeder u. Würfel. —

*Äthylammoniumsalz*, $[C_2H_5 \cdot NH_3]_2[SnCl_6]$, hexagonale Blättchen u. Prismen. — *Diäthylammoniumsalz*, $[(C_2H_5)_2 \cdot NH_2]_2[SnCl_6]$, monokline Prismen. — *Triäthylammoniumsalz*, $[(C_2H_5)_3 \cdot NH]_2[SnCl_6]$, monokline Platten. — *Tetraäthylammoniumsalz*, $[(C_2H_5)_4 \cdot N]_2[SnCl_6]$, Pseudooktaeder. — *n-Propylammoniumsalz*, $[C_3H_7 \cdot NH_3]_2[SnCl_6]$, monokline Prismen. — *i-Propylammoniumsalz*, $[C_3H_7 \cdot NH_3]_2[SnCl_6]$, monokline Prismen mit Streifung. — *Dipropylammoniumsalz*, $[(C_3H_7)_2 \cdot NH_2)]_2[SnCl_6]$, monokline Prismen. Mit der Pt-Verb. entstehen isomorphe Mischkrystalle. — *Tripropylammoniumsalz*, $[(C_3H_7)_3NH]_2[SnSl_6]$, rotbraune, trikline Blättchen u. rosa Säulen. — *n-Butylammoniumsalz*, $[C_4H_9 \cdot NH_3]_2[SnCl_6]$, rhomb. Krystalle. — *i-Butylammoniumsalz*, $[C_4H_9 \cdot NH_3]_2[SnCl_6]$, monokline Säulen. — *Di-i-Butylammoniumsalz*, $[(C_4H_9)_2 \cdot NH_2]_2[SnCl_6]$, monokline Nadeln. — *Tri-i-Butylammoniumsalz*, $[(C_4H_9)_3 \cdot NH]_2[SnCl_6]$, braune, reguläre Krystalle. — *Allylammoniumsalz*, $[C_3H_5 \cdot NH_3]_2[SnCl_6]$, monokline Prismen oder Blättchen. — *i-Amylammoniumsalz*, $[C_5H_{11} \cdot NH_3]_2[SnCl_6]$, monoklin prismat. Krystalle. — *Äthylendiammoniumsalz*, $[C_2H_4 \cdot N_2H_6][SnCl_6]$, monokline Prismen. — *Propylendiammoniumsalz*, $[C_3H_6 \cdot N_2H_6][SnCl_6]$. — *Aniliniumsalz*, $[C_6H_5 \cdot NH_3]_2[SnCl_6]$, mon oklinePrismen. — *Pyridiniumsalz*, $[C_5H_5 \cdot NH]_2[SnCl_6]$, monokline Prismen u. pseudohexagonale Blättchen. — *Kollidiniumsalz*, $[C_5H_2(CH_3)_3 \cdot NH]_2[SnCl_6]$. — *Chinoliniumlalz*, $[C_9H_7 \cdot NH]_2[SnCl_6]$, Nadeln. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **128**. 169—78. Stuttgart, Techn. Hochschule.) K. Lindner.

G. Canneri, *Molybdänvanadinarseniate und Wolframvanadinarseniate (Heterotriarseniate)*. Daß die vom Vf. erhaltenen Verbb. sich nicht einwandfrei auf das allgemeine Schema: $R_6^I[As(V_2O_6)_x(Mo_2O_7)_y] \cdot nH_2O$, bezw. $R_6^I[As(V_2O_6)_x \cdot (W_2O_7)_y] \cdot nH_2O$ beziehen lassen, hat vielleicht im Isomorphismus u. in der leichten Mischbarkeit aller hierher gehörigen Salze seinen Grund. — Arsenmolybdänvanadate. *Ammoniumarsenmolybdänvanadate*: $6(NH_4)_2O \cdot As_2O_5 \cdot 11MoO_3 \cdot 5V_2O_5 \cdot 50H_2O$. Aus der h. gesätt. Lsg. von $NH_4$-Mo-Arseniat in verd. $NH_3$ nach Zusatz von $NH_4VO_3$ u. $HNO_3$. Mkr. krystallin. — $5(NH_4)_2O \cdot As_2O_5 \cdot 20MoO_3 \cdot 3V_2O_5 \cdot 50H_2O$ entsteht, wenn man $NH_4VO_3$ durch $NaVO_3$ ersetzt. Gelbe mkr. Krystalle. — $11(NH_4)_2O \cdot As_2O_5 \cdot 25MoO_3 \cdot 4V_2O_5 \cdot 96H_2O$, aus der Mutterlauge des zuerst erhaltenen Salzes durch langsames Eindampfen. Rotes Pulver. — *Bariumarsenmolybdänvanadate*: $15BaO \cdot As_2O_5 \cdot 26MoO_3 \cdot 3V_2O_5 \cdot 62H_2O$, durch Kochen des aus $BaCl_2$ u. Na-Mo-Arseniat erhaltenen Nd. in $NaVO_3$-Lsg. Pulver. — $7BaO \cdot As_2O_5 \cdot 33MoO_3 \cdot 4V_2O_5 \cdot 34H_2O$, aus der h. gesätt. Lsg. von $NH_4$-Mo-Arseniat u. $NH_4VO_3$ in $NH_3$ nach Zusatz von $HNO_3$-saurer $Ba(NO_3)_2$-Lsg. Gelber Nd. — *Thalloarsenmolybdänvanadat*, $3Tl_2O \cdot As_2O_5 \cdot 32MoO_3 \cdot 5V_2O_5 \cdot 45H_2O$. Wie das vorige nach Substitution des $Ba(NO_3)_2$ durch $TlNO_3$. Gelber Nd. — Arsenwolframvanadate sind besser krystallisiert u. viel löslicher als die As-Mo-Vanadate. — *Ammoniumarsenwolframvanadat*, $18(NH_4)_2O \cdot As_2O_5 \cdot 21WO_3 \cdot 4V_2O_5 \cdot 13H_2O$. Aus der aus Na-Wolframat u. $HNO_3$-saurem $NH_4VO_3$ erhaltenen Lsg. nach Zusatz von $NH_4$-Arseniat. Rote Prismen, sll. in W. — *Thalloarsenwolframvanadat*, $6Tl_2O \cdot As_2O_5 \cdot 21WO_3 \cdot 5V_2O_5 \cdot 13H_2O$. Aus dem vorigen durch $TlNO_3$. Rotes Pulver. Wl. in W. — *Bariumarsenwolframvanadat*, $6BaO \cdot As_2O_5 \cdot 17WO_3 \cdot 5^1/_2V_2O_5 \cdot 40H_2O$. Aus der $NH_4$-Verb. durch $Ba(NO_3)_2$. Kleine, blutrote Oktaeder. (Gazz. chim. ital. **53**. 773—78. 1923. Florenz.) Dehn.

G. Canneri, *Über Molydänvanadate*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Metavanadate haben die Fähigkeit, mit einigen anderen Säuren oder deren Derivv. leicht isomorphe Gemische zu bilden, wie Vf. aus der für 30° graph. dargestellten elektr. Leitfähigkeit des Systems $NaVO_3 - CH_2CO_2H$ u. aus dem ebenfalls kontinuierlichen Farbwechsel der Lsg. von Gelb nach Orangerot zeigt. Außerdem ist die Zus. der ausgeschiedenen Krystalle häufig von der Temp. abhängig; z. B. scheiden sich aus äquimolekularen Lsgg. von $NH_4VO_3$ u. $MoO_3$ bei 10° zuerst die gelben u. dann die roten Krystalle ab, während es bei 30° umgekehrt ist. Ferner sind die Konzz.

ausschlaggebend; bei höherer $MoO_3$-Konz. bilden sich meist nur die gelben Verbb. Die roten Molybdänvanadate zeigen veränderliche Zus. u. stellen isomorphe Gemische mit Polyvanadaten u. -molybdaten dar. Die Mischbarkeit der beiden Polyverbb. ist bei den $NH_4$- u. K-Salzen sehr beschränkt, bei den Na-Salzen sehr ausgedehnt (bis ca. 32% $MoO_3$).

Experimentelles. Zusammen mit **R. Ragionieri, G. Winspeare** u. **C. Della Pergola** hat Vf. die aus den Systemen $NH_4VO_3$-$MoO_3$, $KVO_3$-$MoO_3$ u. $NaVO_3$-$MoO_3$ bei 30° u. variablem $MoO_3$-Gehalt auskrystallisierenden Verbb. untersucht u. dabei folgende Heteropolywasserstoffsalze erhalten: $4(NH_4)_2O \cdot 5MoO_3 \cdot 3V_2O_5 \cdot 10H_2O$ oder $(NH_4)_8H_2[H_2(MoO_4)(Mo_2O_7)_2(V_2O_6)_3] \cdot 8H_2O$; $4K_2O \cdot 4MoO_3 \cdot 3V_2O_5 \cdot 7H_2O$ oder $K_8H_2[H_2(MoO_4)_2(Mo_2O_7)(V_2O_6)_3] \cdot 5H_2O$; $3K_2O \cdot 6MoO_3 \cdot 2V_2O_5 \cdot 7H_2O$ oder $K_6H_4[H_2(MoO_4)_2(Mo_2O_7)_2(V_2O_6)_2] \cdot 4H_2O$; $3K_2O \cdot 8MoO_3 \cdot 2V_2O_5 \cdot 8H_2O$ oder $K_6H_4[H_2(Mo_2O_7)_4(V_2O_6)_2] \cdot 5H_2O$; $4Na_2O \cdot 8MoO_3 \cdot 3V_2O_5 \cdot 10H_2O$ oder $(Na_4H_2)_2[H_2(MoO_4)_4(Mo_2O_7)_2(V_2O_6)_3] \cdot 5H_2O$. — Aus den roten Na-Verbb. wurden ferner ein *Bariummolybdänvanadat*, $3BaO \cdot MoO_3 \cdot 4V_2O_5 \cdot 12H_2O$, u. ein *Guanidinmolybdänvanadat*, $3(CN_3H_6)_2O \cdot MoO_3 \cdot V_2O_5$, erhalten. (Gazz. chim. ital. **53**. 779—94. 1923. Florenz.) Dehn.

**Camille Matignon**, *Einfluß hoher Temperaturen auf einige feuerfeste Substanzen.* Die Unters. wurde in einem elektr. Kohlenröhrenofen ausgeführt. $Al_2O_3Na_2O$, dargestellt durch Erhitzen berechneter Mengen $Al_2O_3$ u. $Na_2CO_3$ auf 1200°; F. 1650°. Bei höherer Temp. zers. sich $Na_2O$-reichere Aluminate in das obige, während $Na_2O$ verdampft. *Zirkon*, $SiO_2 \cdot ZrO_2$, zers. sich oberhalb 1800° in $ZrO_2$ u. $SiO_2$, das verdampft. F. $>$2300°, andere Angabe F. 2600°. Aus Zirkit — unreiner amerikan. Zirkon — kann so leicht das hochfeuerfeste $ZrO_2$ verhältnismäßig billig hergestellt werden. $WO_3$, F. $>$2130°, wurde aber zu Metall u. Carbid reduziert. *Aluminiumnitrid*, AlN, F. $>$2200°, ist hervorragend feuerfest u. zers. sich auch bei Tempp. $>$2200° nicht, wird von $O_2$ nur sehr langsam angegriffen u. kann im elektr. Ofen aus $Al_2O_3$ u. Kohle bei Luftzutritt erhalten werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **177**. 1290—93. 1923.) Reihlen.

**J. A. M. van Liempt**, *Die Ausflockung der Wolframsäuren.* (Vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **127**. 215; C. **1923**. III. 730.) Vf. untersucht den Ausflockungsvorgang der $H_2WO_4$ durch Säuren aus $Na_2WO_4$-Lsgg. Die Art u. Weise, wie man die beiden Reagensien zueinander bringt, ist von Einfluß auf die erhaltenen Kurven. Fügt man tropfenweise $Na_2WO_4$-Lsg. zu den betreffenden Säuren ($HNO_3$, $HClO_4$, $H_2SO_4$, HCl von verschiedener [H˙]), so zeigt sich, daß die Ausflockung von der [H˙] abhängig ist. Fügt man umgekehrt HCl zur $Na_2WO_4$-Lsg., so wird bei langsamem Zutropfen der Säure die Ausflockungsgeschwindigkeit stark gehemmt. Die allgemeine Charakteristik der Kurven ist autokatalyt., doch darf man wegen der unübersehbaren Verhältnisse bei der Fällung nicht auf einen autokatalyt. Verlauf der Ausflockung selbst schließen. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **43**. 30—34. 1923. Eindhoven.) Behrendt.

**O. Collenberg** und **K. Sandved**, *Zur Kenntnis der komplexen Wolframichloride.* Vff. stellen *Doppelchloride des dreiwertigen W* durch Umsetzung des nach früher mitgeteiltem Verf. gewonnenen $K_3W_2Cl_9$ mit einem Überschuß von Metallchloriden in neutraler oder schwach saurer Lsg. dar. Die beim dreiwertigen Mo beobachteten Typen $M_3MoCl_6$ u. $M_2MoCl_5$ existieren beim W nicht. Vff. deuten dies durch starke Komplexität des $W_2Cl_9$-Ions. Die Lsgg. sind grün gelbstichig u. werden in der Verd. gelb grünstichig. Beim längeren Stehen besonders beim Erwärmen tritt hydrolyt. Zers. ein, die durch starke HCl vermieden wird. In Überführungsverss. wandert die gefärbte Schicht zur Anode, wodurch ein weiterer Beweis für die Komplexität des Anions geliefert wird. Aus Gefrierpunktsmessungen von $K_3W_2Cl_9$-Lsgg. im Vergleich mit $K_3Fe(CN)_6$-Lsgg. berechnen Vff. den

osmot. Faktor, der für beide Verbb. um die Zahl 3 schwankt. Die Dissoziation des komplexen Anions ist demnach sehr gering. Dasselbe Verh. ergibt sich aus Leitfähigkeitsmessungen. Die Messungen von Gleichgewichtspotentialen verlaufen ergebnislos, da die Elektroden (auch blankes Pt u Au) sofort die Lsgg. katalyt. unter B. von $H_2$ zers. Auch bei direkten Messungen gegen die $H_2$-Elektrode zeigt sich das Potential der $W^{III}$-Lsg. negativer als das der $H_2$-Elektrode. Aus den entsprechenden Metallsalzlsgg. scheiden $K_3W_2Cl_9$-Lsgg. Au, Ag, Hg, Cu ab. Stärkere Oxydationsmittel oxydieren zu $WO_3$. Die Lsgg. lassen sich quantitativ mit $Fe^{III}$-Alaun in Ggw. von Phosphorsäure oxydieren. $Fe^{\cdot\cdot}$ wird mit $KMnO_4$ zurücktitriert.

Vff. stellen eine Reihe von Deriv. des $W_2Cl_9$-Anions dar, die zwl. sind. — *Hexamminchromisalz*, $[Cr(NH_3)_6]W_2Cl_9 \cdot 2H_2O$, grüne Prismen. — *Hexamminkobaltisalz*, $[Co(NH_3)_6]W_2Cl_9 \cdot 6H_2O$, hellgrüne Schuppen. — *Diamminsilbersalz*, $[Ag(NH_3)_2]_3W_2Cl_9$. Wegen der leichten B. von Ag wird ein starker Überschuß von $AgNO_3$ (19 Mol. auf 1 Mol. $K_3W_2Cl_9$) u. konz. $NH_3$ verwendet. Gelbbraune, lichtempfindliche Krystalle. W. u. verd. $H_2SO_4$ zers. unter B. von Ag. — Aus $K_3W_2Cl_9$ und $CuSO_4 + NH_3$ entstehen stets uneinheitliche Prodd. Bei Zusatz von KCl bildet sich das *Tetramminkupfer-Kaliumsalz*, $Cu(NH_3)_4 \cdot K \cdot W_2Cl_9 \cdot H_2O$, dunkelgrüne Krystalle. 1,85 g lösen sich in 100 g W. — *Tetramminkupfer-Ammoniumsalz*, $Cu(NH_3)_4 \cdot NH_4 \cdot W_2Cl_9 \cdot H_2O$, wie die vorige Verb. 2,40 g lösen sich in 100 g W. — *Tetrammin-Cadmiumverbb.* entstehen wie die Cu-Salze, $Cd(NH_3)_4 \cdot NH_4 \cdot W_2Cl_9$ u. $Cd(NH_3)_4 \cdot K \cdot W_2Cl_9$, braungelbe Krystalle. 100 g W. lösen 2,17 bezw. 1,9 g. Es existieren analoge Zn- u. Ni-Salze. — *Pyridiniumsalz*, $(C_5H_5NH)_3W_2Cl_9$, braungrüne Tafeln. 100 g W. lösen 4,7 g. — *Hexamethylentetraminsalz*, $[(CH_2)_6N_4H]_3W_2Cl_9 \cdot H_2O$, gelbgrüne Krystalle. 100 g W. lösen 0,2 g. — *Tetramethylammoniumsalz*, $[(CH_3)_4N]_3 \cdot W_2Cl_9$, gelbbraune Krystalle. 100 g W. lösen 1,18 g. — *Tetraäthylammoniumsalz*, $[(C_2H_5)_4N]_3W_2Cl_9$, ll. Das Propylderiv. ist sll. — *Trimethylaminsalz*, $[(CH_3)_3NH]_3 \cdot W_2Cl_9$, grüne Prismen. — *Dimethylaminsalz*, $[(CH_3)_2NH_2]_3W_2Cl_9$, grüne Rhomboeder. 100 g W. lösen 8,25 g. — *Anilinsalz*, $(C_6H_5NH_3)_3W_2Cl_9$, grüngelbe Blätter. 100 g W. lösen 0,37 g. — *Phenyltrimethylammoniumsalz*, $[C_6H_5 \cdot (CH_3)_3N]_3W_2Cl_9$, grüngelbe Prismen. 100 g W. lösen 0,21 g. — *p-Tolyltrimethylammoniumsalz*, $[C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot (CH_3)_3N]_3W_2Cl_9$, gelbgrüne Prismen. 100 g W. lösen 0,48 g. — *Trimethylsulfinsalz*, $[(CH_3)_3S]_3W_2Cl_9$, hellgrüne Krystalle. 100 g W. lösen 0,24 g. — *Chinin*, *Brucin* u. andere *Alkaloide* geben entsprechende Verbb. — *Wolframichlorwasserstoffsäure* entsteht aus $Tl_3W_2Cl_9$ im Überschuß u. wss. HJ Lsg. Die Verb. ist wegen außerordentlicher Löslichkeit nicht isolierbar. Mit alkoh. HJ-Lsg. entsteht die alkoh. Lsg. der freien Säure. Die Lsgg. reagieren stark sauer, entwickeln $CO_2$ aus Carbonaten u. zeigen die Rkk. des $W_2Cl_9$-Ions. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 130. 1—17. 1923. Drontheim, Techn. Hochschule.) K. LINDNER.

**Arthur Rosenheim** und **Tsu Hsün Li**, *Über Verbindungen des dreiwertigen Molybdäns und Wolframs.* Die Mitteilung erfolgt mit Rücksicht auf die Veröffentlichungen von FÖRSTER u. FRICKE (Ztschr. f. angew. Ch. 36. 458; C. 1923. III. 1506) u. COLLENBERG u. SANDVED (vorst. Ref.), deren Ergebnisse sich teilweise mit Befunden der Vff. decken. Doppelchloride von $Mo^{III}$. Die elektrolyt. Red. stark saurer Molybdänsäurelsgg. an Hg-Kathode nach Vorschrift von ROSENHEIM u. BRAUN (Ztschr. f. anorg. Ch. 46. 320; C. 1905. II 1078) gab tief purpurrote Lsgg., aus denen nach Zusatz der verschiedenen Chloride sich in roten Krystallen die Doppelchloride, hauptsächlich vom Typus $R_3[MoCl_6]$, ausschieden. Analysiert wurden *$K_3MoCl_6$*, *$(NH_4)_3MoCl_6 \cdot 2^1/_2H_2O$*, *Pyridinsalz*, $(C_5H_6N)_3MoCl_6 \cdot 2H_2O$, *Äthylendiammoniumsalz*, $(C_2H_{10}N_2)_3(MoCl_6)_2 \cdot 7H_2O$. Ein *Anilinsalz* konnte nicht ganz von Aniliniumchlorid befreit werden.

Doppelbromide von $Mo^{III}$. Aus reduzierter HBr-saurer Lsg. von Molybdänsäure mit Bromiden. Tief blutrot. *$(NH_4)_3MoBr_6 \cdot 2H_2O$.* — *$(C_5H_6N)_3MoBr_6 \cdot 4H_2O$.*

— **Doppelfluoride von $Mo^{III}$.** Durch Einw. von HF auf die Doppelchloride. Swl., tief purpurrot, entsprechen dem Typus der von COLLENBERG u. SANDVED erhaltenen W-Chloride, $R_3W_2Cl_9$: $(NH_4)_3Mo_2F_9 \cdot 2\,H_2O$. — $K_3Mo_2F_9 \cdot 2\,H_2O$ Die Dreiwertigkeit des Mo ließ sich in den Fluoriden nicht so einwandfrei nachweisen wie in Chloriden u. Bromiden. — **Verbb. von $W^{III}$.** Einw. von HF auf das Salz $K_3W_2Cl_9$ (vgl. ROSENHEIM u. DEHN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48.** 1167; C. **1915.** II. 394) lieferte nach **K. Lindner** (Dissertation, Berlin 1920) $KWF_4 \cdot H_2O$ Auch das *$NH_4$-Salz* entsprechender Zus. wurde von ihm dargestellt; bei beiden fand er ebenfalls Anomalien bzgl. Wertigkeit des W. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **56.** 2228 bis 2230. 1923. Berlin, Wissenschaftl.-chem. Lab.) SPIEGEL.

**V. Auger,** *Löslichkeit von Titansäure in Alkalien und Alkalicarbonaten. Krystallisiertes Titanoxychlorid.* Alkalititanate sind infolge fast völliger Hydrolyse auch in konz. Laugen wl. (rund $^1/_{1000}$). Zahlenangaben im Original. In k. $Na_2CO_3$ u. h. $K_2CO_3$ swl., dagegen wirken Bicarbonate vorübergehend etwas lösend. Krystallisierte Alkalititanate können aus Lsg. nicht erhalten werden. Das einzig faßbare einheitliche *Titanoxychlorid*, $TiO_2 \cdot HCl \cdot 3H_2O$, entsteht aus $TiCl_4$ u. konz. HCl über $H_2SO_4$, kolloidal l. in W. (C. r. d. l'Acad. des sciences **177.** 1302 bis 1304. 1923.) REIHLEN.

**Franz Rother** und **Karl Lauch,** *Über die Herstellung reinster, undurchsichtiger Metallschichten durch Kathodenzerstäubung und deren optische Konstanten.* Aus den Verss. an *Pt*, *Au*, *Ag*, *Cu* u. *Ni* schließen die Vff., daß schönste Spiegel bei niedrigem Vakuum (0,1—0,9 mm), niedriger Spannung (800—3000 Volt), großer Stromstärke u. nahem Dunkelraum (ca. $^1/_5$ des Abstandes zwischen Schicht u. Kathode) erreicht werden. Ag-Spiegel waren blau (am Rande rot u. durchsichtig), Pt grau, Cu gelblichgrün, Ni graubraun, Gold grün. Für alle diese Metalle sind der Brechungsindex, der Absorptionskoeffizient u. das Reflexionsvermögen angegeben für $\lambda = 578$ u. $\lambda = 546$ $\mu\mu$. (Physikal. Ztschr. **24.** 462—64. 1923. Leipzig, Univ.) BIKERMAN.

**W. N. Iwanow,** *Neue Verbindungen von Platin, Palladium und Rhodium und eine neue Methode zur Bestimmung derselben.* Beim Versetzen einer Pt-Lsg. mit einer Rhodanatlsg. tritt keine sichtbare Rk. ein, die Lsg enthält aber *Platinrhodanat*, $Pt(CNS)_2$, welches ausgesalzen werden kann. Es werden theoret. Mengen von 0,25%ig. Lsgg. des $K_2PtCl_4$ u. NaCNS verwendet; 5—6 Stdn. bei Zimmertemp., Ausflocken mit $NH_4NO_3$ (50 g auf je 1 Liter Lsg.); der Nd. ähnelt sehr dem Ferrihydroxyd. Wird eine 0,25%ig $K_2PtCl_4$-Lsg. bei stetem Sieden allmählich mit 0,25%ig. NaCNS-Lsg. gefällt, so entsteht nach der Ausflockung mit $NH_4NO_3$ (20 g auf 1 g Pt, kurzes Kochen nach dem Zusetzen) ein schwarzer Nd., l. in Königswasser u. KCN; die Analysenangaben scheinen mit der Formel $Pt_4(OH)_4S(CSNH_2)_2$ übereinzustimmen, die Verb. sollte also *Dithiocarbamidhydrosulfodiplatin* heißen. Die Ausfällung ist quantitativ u. kann in der Analyse verwendet werden. *Pd* u. *Rh* geben entsprechende Ndd., *Ir* kaum, Os u. Ru keinen. Die Analyse der Pd-Verb. führt zur Formel $Pd_2S_3(CSNH_2)_2$. Beim Erhitzen dieser Verb. bildet sich leicht schmelzbare Verb. $Pd_2S$, die aber meistens beträchtlich weniger S enthält. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **54.** 694—701. 1922/1923.) BIKERMAN.

**W. N Iwanow,** *Eine neue Verbindung und Reaktion auf Palladium.* (Vgl. vorst. Ref.) Beim Versetzen einer 10%ig. $PdCl_2$- (oder $Pd(NO_3)_2$)-Lsg. mit 10%ig. Nitroprussidnatrium-Lsg. erstarrt das Gemisch, ohne einen Nd. zu bilden. Beim langen Stehen zieht sich aber die Gallerte zusammen. Ihre Zus. (nach Trocknung) stimmt mit der des *Nitroprussidpalladiums*, $PdFe(CN)_5NO$, überein. Grünlichgelbes Pulver, zersetzt sich allmählich unter Blauwerden. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **54.** 701—2. 1922/23. Petrograd.) BIKERMAN.

**Erich Siedschlag**, *Über Chrom-Kupfer-Nickel-Legierungen.* Nach einem kurzen geschichtlichen Überblick über die Systeme Cu-Ni, Cr-Ni, Cu-Cr bringt Vf. eigene Unterss. des Systems *Cu-Cr*, deren Resultate durch ein Diagramm wiedergegeben sind. Es ist von den 3 Systemen das einzige, in welchem prakt. keine Mischkrystalle vorkommen; es zeigt 2 Mischungslücken, eine im fl. u. eine im festen Zustande. — Die Unterss. verschiedener Cr-Ni-Cu-Legierungen sind vermittelst zahlreicher Tabellen, Diagramme u. Schliffbilder veranschaulicht. Die therm. Analyse ergab, daß bei verschiedenen Legierungen nach beendeter Erstarrung ein weiterer therm. Effekt nicht mehr auftrat, bei anderen wiederum konnte er mehr oder weniger deutlich festgestellt werden. Abkühlungs- u. Erstarrungskurven lassen starke Knickpunkte beim Eintritt der primären Ausscheidung erkennen. Bei der Rk. der beiden Schmelzen mit der Primärkrystallart zeigen die Kurven ein schwächeres Intervall, darauf stärkeren Abfall bis zum Zeitpunkt des Eintritts der eutekt. Krystallisation, wo ein mehr oder weniger deutlicher Haltepunkt mit anschließendem Intervall bis zum Verschwinden der fl. Phase erkennbar ist. Hierauf erfolgt starker Temperaturabfall ohne jeden weiteren Knickpunkt. Es existiert somit in dem gesamten ternären System nur eine Krystallart, ein chromnickel-kupferhaltiger Mischkrystall, der in verschiedener Zus. die Gefügebestandteile der Legierungen bildet. Bei einigen Legierungen ausgeführte Löslichkeitsbestst. ergaben Beständigkeit nur gegenüber konz. $HNO_3$ u. NaOH, u. daß der Cr-Gehalt keinen besonders günstigen Einfluß auszuüben vermag. In k. Zustande lassen sich die Legierungen mit der Stahlsäge noch schneiden u. mit dem Meißel bearbeiten, sie stellen dabei ein hartes u. zähes Material dar. Nur die Legierung von 80% Ni, 10% Cr, 10% Cu wies magnet. Eigenschaften auf. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Chem. **131**. 173—90. 1923. Berlin, Techn. Hochsch.) Ulmann.

**E. Siedschlag**, *Über Chrom-Molybdän- und Chrom-Molybdän-Kupfer-Legierungen.* Die Untersuchungsresultate sind durch mehrere Tabellen u. Diagramme wiedergegeben. Beim *Cr-Mo*-System wurde die Abkühlungs- u. Erhitzungskurve zwischen 1600 u. 1100° aufgenommen. Sie zeigen bei 0 bis 22,7% Mo-haltigen Legierungen einen primären Knickpunktbeginn der Ausscheidung eines prakt. Mo-freien Cr-Krystalls neben einem Haltepunkt bei 1460°, dessen Zeitdauer mit steigendem Mo-Gehalt wächst. Bei 22,7% Mo-Gehalt verschwindet der obere Knickpunkt, u. die Dauer des Haltepunktes ist am größten. Die therm. Unters. ergab bei Legierungen mit mehr als 23% Mo wieder neben einem Haltepunkt bei 1460° einen höher liegenden Knickpunkt der Primärausscheidung. Mischkrystalle an der Cr-Seite existieren nicht, dagegen reichlich an der Mo-Seite. Die Legierung Cr-Mo ist äußerst spröde u. vermag Glas außerordentlich leicht zu schneiden. — Beim *Cr-Mo-Cu*-System wurden Abkühlungs- u. Erhitzungskurven bei 1600 bis 900° aufgenommen. Es existieren entweder 2 Schichtensysteme oder ein heterogenes Gemenge der 3 Krystallarten Mo-Cr, Mo-Cu, Cr-Cu. — Zu techn. Verwendung dürften sich die untersuchten Legierungen nicht eignen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 131. 191—202. 1923. Berlin, Techn. Hochsch.) Ulmann.

## C. Mineralogische und geologische Chemie.

**O. M. Anscheles**, *Das Wesen der krystallochemischen Analyse Fedorows.* Überblick über die Methode u. ihre Erfolge anläßlich des Erscheines des „Krystallreiches" Fedorows. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **54**. II. 91—103. 1922/3.) Bikerman.

**Willy Steinkuhler**, *Beitrag zur Untersuchung des Torbernits von Cornwall* ($CuO \cdot 2UO_3 \cdot P_2O_5 \cdot 8H_2O$). Das in Tincroft (Cornwall) vorkommende Mineral findet sich in dünnen, durchsichtigen, quadrat. Plättchen von smaragdgrüner Farbe, die in Quarz eingesprengt sind. Härte 2; $D.^{17}$ 3,68. Th u. $UO_2$ sind nicht vorhanden,

Pb findet sich in Spuren. Mineralsäuren lösen leicht. D. u. Wassergehalt entsprechen dem Metatorbernit, während der Brechungsindex 1,594—1,600 dem Torbernit entspricht. (Bull. Soc. Chim. Belgique **32**. 253—55. 1923.) K. LINDNER.

**Willy Steinkuhler**, *Über den Torbernit von Katanga* ($CuO \cdot 2UO_3 \cdot P_2O_5 \cdot 8H_2O$). Das Mineral stellt eine kompakte apfelgrüne M. dar, die aus mkr. Krystallen besteht. $D.^{17}$ 3,84; Brechungsindex 1,600—1,618. Selbst verd. Mineralsäuren lösen leicht, $H_2SO_4$ bildet einen Nd. von $PbSO_4$. Th u. $UO_2$ sind nicht vorhanden. Der Wassergehalt spricht für Metatorbernit, der Brechungsindex liegt zwischen dem des Torbernits u. Metatorbernits, die D. weicht von den beiden Mineralien ab. Wahrscheinlich ist der bisher nicht beobachtete hohe Pb-Gehalt (2,95% PbO) die Ursache der Anomalien. (Bull. Soc. Chim. Belgique **32**. 270—72. 1923.) K. LI.

**M. Debeaupuis**, *Über eine neue französische Lagerstätte des Graphits.* An der Insel Ouessant sind große MM. von verhältnismäßig reinem u. techn. verwertbarem *Graphit* vorhanden. Seine D. schwankt für verschiedene Proben von 1,99 bis 2,38. Eine Analyse ergab im Durchschnitt 2,5% Feuchtigkeit, 45% Asche, 0,65% S, 0,765% Cl, 51,173% C. Eingelagert sind Muskovit, Feldspat, Quarz, Limonit, Pyrit u. Biotit. Die graphithaltigen Adern erstrecken sich auf 800—900 m u. auf die Tiefe von ca. 12 m im südöstlichen Teil der Insel. (Bull. Soc. franç. Minéral. **46**. 49—53. 1923. Caen.) BIKERMAN.

**J. E. Spurr**, *Das praecambrische Erzlager von Kirkland Lake, Ontario.* Vf. beschreibt das *Au-V.* in den Schichten von Kirkland Lake, welches in zwei Zonen gefunden wird u. zwar in einem weißen kryst. Quarz u. in einem derben, letztere enthält bedeutend mehr Au bis zu mehreren Hundert Dollars pro Tonne. (Engin. Mining Journ.-Press **116**: 671—72. 1923.) FRANCKENSTEIN.

**J. E. Spurr**, *Die Golderze von Porcupine.* Vf. gibt eine ausführliche Beschreibung des Goldvorkommens in Porcupine. (Engin. Mining Journ.-Press **116**. 633—638. 1923.) FRANCKENSTEIN.

**K. Hummel**, *Über einige Braunkohlen- und Dysodillagerstätten des Vogelsberges.* Im Gebiet des Vogelsberges kommen vor- u. zwischenbasalt. Kohlen vor. Letztere sind ein Prod. der vulkanischen Tätigkeit. Die VV. sind nur gering, ihre Qualität ist häufig durch die Wrkg. der Eruptionen verbessert. Außer diesen Bildungen entstanden noch im Tertiär Lager von *Dysodil* u. *Kieselgur*. Beschrieben wird das miocäne Braunkohlen-V. bei *Beuern*, ferner das Kieselgurvorkommen am *Pfarrwäldchen bei Beuern*. Die Kieselgur wird bergmännisch gewonnen. Nördlich von diesen Punkten wurde bei *Treis a. Lumda* ein Lager von Dysodil von beträchtlicherer Mächtigkeit erbohrt. Außer diesem Dysodilvorkommen werden noch solche bei *Climbach*, *Hachenbach* u. *Krebsbach* erwähnt. Ein weiteres, aber größeres zwischenbasalt. V. befindet sich bei *Zell*. Diese Kohle kommt in ihrer Qualität den Edelkohlen des Meißners u. Westerwaldes sehr nahe. Nach unten geht die Kohle in Blätterkohle über. Vf. berichtet zum Schluß noch über die Glanzkohle von *Salzhausen*, bedauert, daß die, wenn auch z. T. geringen VV. noch nicht techn. ausgewertet werden, u. befürwortet eine Verarbeitung in Richtung Verschwelung oder dergleichen. (Braunkohle **22**. 53—57. 68—74. 100—107. 1922. Gießen.) FR.

**R. Potonié**, *Neues aus der Kohlenpetrographie.* Vf. beschreibt eine Reihe petrograph. Eigenarten von *Augen-Streifen-Pyramiden-* u. *Sapropel*kohlen u. Dünnschliffe von Braunkohlenbriketts. (Braunkohle **22**. 457—60. 1923. Berlin.) FR.

**H. Winter**, *Der Schungit und andere natürliche Glieder zwischen Anthrazit und Graphit. Schungit* kommt am nordwestl. Ufer des *Onegasees* unweit von Schunga vor, ein weiteres ähnliches Material stammt aus der Gegend von *Suojärvi* in Finnland. Als drittes Mineral wurde eine westafrikan. Kohle von *Keetmanskop* untersucht. Die chem. wie mkr. Unters. ergab, daß letztere als ein durch Kontaktmetamorphose veränderter Anthracit anzusehen ist u. daß auch die beiden Schungite

als Kontaktgebilde aufzufassen sind. In allen dreien konnten organ. Reste irgendwelcher Art nicht nachgewiesen werden, sie leiten im Gegensatz zu Braun- u. Steinkohlen den elektr. Strom sehr gut, eine Eigenschaft, die bei Kohle erst durch den Verkokungsvorgang erreicht werden kann. Sie nähern sich in all ihren Eigenschaften dem Graphit u. bilden daher eine Zwischenstufe zwischen diesen u. dem amorphen Kohlenstoff. (Glückauf **60**. 1—6. Bochum.) FRANCKENSTEIN.

**B. Kubart**, *Einiges über unsere Braunkohle.* Es wird darauf hingewiesen, daß die Auffassung der Entstehung der Braunkohle ausschließlich aus *Taxodium distichum* eine irrige ist, daß vielmehr daneben eine andere Koniferentype *Sequoia sempervirens* als Hauptbildner anzusprechen u. in den Kreis der Betrachtungen auch noch Taxodium mexicanum mit einzubeziehen ist. (Braunkohle **22**. 546—48. 1923. Graz.) FRANCKENSTEIN.

**Marcel Duval** und **P. Dumaraud**, *Über die Geschwindigkeit des Reaktionswechsels in Flußläufen.* (Vgl DUVAL u. PORTIER, C. r. soc. de biologie **87**. 617; C. **1923. I.** 1351.) Der Wechsel in der alkal. Rk. des W. ist durch die Bewegung des letzteren bedingt u. steht nicht in Zusammenhang mit den Wasserpflanzen u. deren Chlorophyllgehalt (C. r. soc. de biologie **89**. 398—400. 1923.) LEWIN.

**Allyre Chassevant** und **Chouchak**, *Messung des Ionisationsgrades der Mineralwässer.* Es wird gezeigt, wie man aus den Ergebnissen der quantitativen Analyse eines Mineralwassers u. aus der Ermittelung seiner spezif. Leitfähigkeit den Ionisationsgrad berechnen kann. Bei einigen Mineralwässern, für welche die erforderlichen Daten bekannt sind, wurden für ihn Werte gefunden, die zwischen 50,22 u. 60,82% liegen. Der elektr. Widerstand der Wässer nimmt einige Zeit nach ihrem Hervortreten aus der Erde zu u. erreicht dann einen konstanten Wert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **176**. 1910—13. 1923.) BÖTTGER.

**Adolphe Lepape**, *Beziehungen zwischen der Radioaktivität, der Temperatur und dem Schwefelgehalt der Quellen von Bagnères-de-Luchon. Hypothese zur Erklärung.* Vf. stellt tabellar. die Temp., den Gesamtgehalt an S (mg pro Liter, jodimetr. ermittelt) u. die Radioaktivität (in $10^{-9}$ Curie pro Liter) des W. von 29 Quellen in Bagnères-de-Luchon zusammen u. zieht daraus einige Folgerungen, von denen hervorgehoben sein möge, daß die aus dem Schiefer entspringenden Quellen erheblich weniger radioaktiv sind als die dem Granit entstammenden, u. daß sich die Radioaktivität umgekehrt ändert wie die Temp. u. der S-Gehalt. Von dem 2. Teil des letzteren Satzes gibt es jedoch einige Ausnahmen. Man hat in Bagnères-de-Luchon augenscheinlich 2 Arten von Mineralwässern zu unterscheiden: aus der Tiefe kommende von hoher Temp. u. hohem S-Gehalt, jedoch geringer Radioaktivität, u. Oberflächenwässer, die kalt oder lau, frei von S, aber stark radioakt. sind. Die meisten Wässer entstehen durch Mischung dieser beiden extremen Arten, wie sie durch die Beschaffenheit des Gesteins bedingt wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences **176**. 1908—10. 1923.) BÖTTGER.

**Stanko S. Miholić**, *Chemische Analyse des Mineralwassers der Lipikquelle.* Die Quelle liegt in Slavonien, ihre Temp. ist zwischen 56,5 u. 61,1°, gemessen während der Junimonate 1917, 1918 u. 1920. Die Analyse ergibt: Cl: 3,92158; Br: 0,01548; J: 0,00079; $SO_3$: 2,10449; $CO_2$: 13,41734; $N_2O_5$: 0,17334; $N_2O_3$: 0,00011; $Na_2O$: 10,74847; $K_2O$: 1,42905; Ca: 0,41869; Mg: 0,25512; $SiO_2$: 0,51192, neben Spuren von Li, Sr, Al, Fe u. $H_3PO_4$. Im Becken setzt sich Kalkspat, der in geringer Menge Al, Fe, Mg enthält, als körnige, graue M. ab. Vf. vergleicht zum Schluß 9 Analysen, die seit 1845 vorliegen. (Rad [Südslavische Akad. d. Wissenschaften] **228**. 70—85. 1923. Sep. Zagreb.) BEHRENDT.

**R. Kolkwitz** und **R. Kolbe**, *Zur Kenntnis der Kalktuffbildung durch Grünalgen.* Die Vff. fanden in einem Bache bei Jena, der reichliche Mengen von gel. Kalk enthält, in Kalkröhren eingeschlossene Schläuche von *Vaucheria de Baryana Wor.*

Durch Kulturverss. konnte der Gang der B. von Kalkröhren durch diese *Vaucheria* gezeigt werden; der Thallus ist in seinen verschiedenen Teilen in ungleichem Maße zur B von Kalkinkrustationen befähigt, letztere bildeten sich nur an älteren, jedoch bereits in der Kultur gewachsenen Teilen der Fäden sowie ausnahmslos an allen Oogonien. Die Antheridien waren stets frei von Inkrustierungen, während der Fruchtast zuweilen vereinzelte Krystalle aufwies. In der Natur zeigte sich die B. der Kalkröhren so reichlich, daß ein reiner „Vaucheria de Baryana Tuff" entstand. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. **41**. 312—16. 1923. Berlin.) RAMMSTEDT.

**N. I. Podkopajew**, *Karabugas.* Bericht über die Expedition des Jahres 1921/2 in den Busen von Karabugas. Während 4 Wintermonaten ist das W. mit $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ gesätt. u. das Ufer mit festem Glaubersalz bedeckt. Der $SO_3$-Gehalt schwankt von 2,12—3,77%, der Cl-Gehalt von 7,14—9,85%. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **54**. 767—76. 1922, 3.) BIKERMAN.

# D. Organische Chemie.

**E. P. Häussler**, *Die Entwicklung der organischen Chemie bis 1800.* V. (IV. vgl. Schweiz. Apoth.-Ztg. **61**. 293; C. **1923**. III. 581.) Das Wichtigste über die gegen das Ende des 18. Jahrhunderts gebräuchlichen App. zum Destillieren, Kondensieren u. zu verwandten Operationen wird mitgeteilt. (Schweiz. Apoth.-Ztg. **61**. 557—59. 630—32. 1923.) DIETZE.

**Alex Müller**, *Die X-Strahlenuntersuchung der Fettsäuren.* Vf. untersucht eine Anzahl von Fettsäuren nach dem Spektralverf. Zu diesem Zweck wurden die geschmolzenen Fettsäuren auf ein Deckgläschen in 0,1—0,2 mm Schichtdicke aufgetragen. Nach dem Erstarren zeigten sie parallel zu der Oberfläche des Deckgläschens eine gewisse Orientierung, welche auch röntgenograph. bestätigt wurde. Der Krystallhalter wurde dann in einen Spektrographen eingesetzt u. während der Aufnahme in einem Intervall von 10° nach links u. rechts gedreht. Als Röntgenperioden werden vom Vf. bei der Reflexion an jenen Flächen, welche parallel zur Oberfläche des Deckgläschens liegen, die in folgender Tabelle angegebenen Werte gemessen:

| | $d_1$ | $d_2$ | $d_3$ | | $d_1$ | $d_2$ | $d_3$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *Caprinsäure* . . | 23,2 | — | — | *Palmitinsäure* . . | 34,7 | 4,08 | 3,65 |
| *Laurinsäure* . . | 27,0 | 4,11 | 3,68 | *Stearinsäure* . . | 38,7 | 4,05 | 3,62 |
| *Myristinsäure* . . | 32,2 | 4,12 | 3,72 | *Behensäure* . . . | 47,8 | 4,10 | 3,66 |

Mit steigender C-Atomzahl nimmt der Gitterabstand $d_1$ zu, während $d_2$ u. $d_3$ konstant bleiben. Über die Winkel zwischen den einzelnen Flächen u. der Krystallsymmetrie kann der Vf. nichts aussagen. Für die Anordnung der langen C-Ketten im Krystall ist eine spiralige Wicklung sehr wahrscheinlich. Denn die Länge $d_1$ entspricht nicht der Länge eines Mol. Im Gegensatz zu dem gemessenen Wert von 38,7 Å würde bei Stearinsäure eine gerade Anordnung der $CH_2$-Ketten (aus den Atomradien) den Wert von etwa 30 Å bedingen. Auffällig ist, daß bei allen untersuchten Fettsäuren die erste u. dritte Ordnung von $d_1$ sehr stark, die zweite u. fünfte mittelstark, die vierte sehr schwach ist. (Journ. Chem. Soc. London **123**. 2043—47. 1923.) BECKER.

**George Shearer**, *Eine X-Strahlenuntersuchung an einigen organischen Estern und anderen Verbindungen mit langer Kette.* Vf. untersucht nach der von MÜLLER (vorst. Ref.) angegebenen Methode folgende Ester, die röntgenspektroskop. eine große Ähnlichkeit mit den geraden freien Fettsäuren aufweisen:

| | $d_1$ | $d_2$ | $d_3$ | | $d_1$ | $d_2$ | $d_3$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *Methylpalmitat* . | 22,0 | 4,07 | 3,72 | *Äthylstearat* . . | 25,2 | 4,14 | 3,69 |
| *Äthylpalmitat* . . | 23,2 | 4,07 | 3,67 | *Octadecylbenzol* . | 49,2 | — | — |
| *Octylpalmitat* . . | 30,4 | 4,16 | 3,72 | *p-Hexadecylphenol* | 46 5 | — | — |
| *Cetylpalmitat* . . | 40,4 | 4,05 | 3,69 | *p-Octadecylphenol* | 51,3 | — | — |
| *Methylstearat* . . | 24,0 | 4,07 | 3,74 | | | | |

Wächst die Kette um eine $CH_2$-Gruppe, dann nimmt $d_1$ um 1,22 Å zu, während die Fettsäuren um 2 Å für dasselbe Anwachsen zunehmen. Berechnet man die Länge der Esterkette aus dem Atomradius unter der Annahme, daß die Säurekette für die $CH_2$-Gruppe um 1,0 Å, die Esterkette um 1,22 Å zunimmt, so erhält man bei den Estern (im Gegensatz zu den freien Fettsäuren) die unter $d_1$ gemessenen Zahlen mit hinreichend guter Übereinstimmung. (Journ. Chem. Soc. London **123**. 3152—56. 1923. Royal Institution.) Becker.

**Alex Müller** und **George Shearer**, *Weitere X-Strahlenuntersuchungen an Verbindungen mit langen Ketten und eine Notiz über ihre Bedeutung.* (Vgl. vorst. Reff.) Es wurden einige ungerade gesätt. u. gerade ungesätt Fettsäuren untersucht:

| | $d_1$ | $d_2$ | $d_3$ | | $d_1$ | $d_2$ | $d_3$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *Undecylsäure* . . | 25,8 | — | — | *Elaidinsäure* . . | 48,3 | 4,03 | 3,65 |
| *Pentadecylsäure* . | 36,2 | 4,00 | 3,76 | *iso-Ölsäure* . . . | 35,9 | — | — |
| *Margarinsäure* . , | 39,2 | 4,05 | 3,77 | *Erucasäure* . . | 46,3 | 4,22 | 3,72 |
| *Ölsäure* . . . . | 36,2(?) | — | — | *Brassidinsäure* . | 59,9 | 4,25 | 3,72 |

Eine vollständige Best. der Größe des Elementarparallelepipeds u. der Molekülzahl darin konnte auch hier nicht erfolgen. Doch können aus den Netzebenenabständen in Richtung der Spaltfläche bei den Fettsäuren mit gerader u. ungerader C-Atomzahl, bei den Ölsäuren u. deren Estern einige Schlüsse auf die räumliche Anordnung der $CH_2$-Gruppen im Krystall gezogen werden. Vergleicht man die Fettsäuren mit den Estern, welche beide annähernd gleich lange $d_1$ haben, so kann man schließen, daß bei den freien Fettsäuren 2 Moleküle mit den gleichen Enden gegeneinander gelagert sind, während bei den Estern ein einziges Molekül den Netzebenenabstand in Richtung der Spaltflächen ($d_1$) einnimmt. Dies ist auch daraus ersichtlich, daß bei der Zunahme einer $CH_2$-Gruppe das $d_1$ eines Esters um 1,22 Å., einer Fettsäure aber um 2 Å. wächst. An dem Wert von 2 Å. müssen aber 2 Mol. beteiligt sein, so daß in der freien Säure 1 Mol. im Krystall für eine $CH_2$-Gruppe um 1 Å. zunimmt. Die Ketten können im Krystall angeordnet sein: 1. in Zickzacklinien unter dem Tetraederwinkel (109° 26′), unter welchem die 4 C-Bindungen des Diamanten zueinander stehen. Dann nimmt für eine $CH_2$-Gruppe die Kette um 1,22 Å. in der Länge zu; 2. spiralig, so daß das vierte C-Atom der Kette wieder dieselbe Lage einnimmt wie das erste. Dann wächst die Kette pro $CH_2$-Gruppe um 1,12 Å.; 3. in ebenen Lagen, zu welchen 4 C-Atome nötig sind. Das fünfte nimmt dann erst wieder dieselbe Lage ein wie das erste. Zwei $CH_2$-Gruppen bedingen ein Längerwerden der Kette um 2 Å., u. zwar von der 1. zur 2., bezw. 3. zur 4., 5. zur 6., um 0,5 Å., dagegen von der 2. zur 3., bezw. 4. zur 5. um 1,5 Å. Aus den an den Estern u. Säuren gemessenen Zellen halten die Vff. die Anordnungen 1. u. 3. für die wahrscheinlichsten. Zwischen den geraden u. ungeraden Säuren ist ein Unterschied wahrzunehmen, welcher hart an der Fehlergrenze liegt. Bemerkenswert ist dasselbe Verhalten der FF. beider Reihen. Zwischen den Isomeren Eruca- u. Brassidinsäure ist ein großer Unterschied zu bemerken. Erucasäure ähnelt mehr der Behensäure als die Brassidinsäure. Daher kann man der Erucasäure die cis-, der Brassidinsäure die trans-Form zuschreiben. iso-Ölsäure zeigt nicht die Netzebenenabstände $d_2$ u. $d_3$. Es scheint hier eine andere Struktur

vorzuliegen, obwohl $d_1$ ähnlich wie bei der Ölsäure ist. An letzterer sind die Messungen etwas ungenau, da es schwierig war, sie in Krystallen zu erhalten. Die ungesätt. Bindung scheint eine Verringerung in der Länge der Kette zu bewirken. (Journ. Chem. Soc. London **123**. 3156—64. 1923. Royal Inst.) BECKER.

**Ludwig Moser** und **Franz Lindinger**, *Die Reindarstellung von Äthylen.* I. Aus A. u. $H_2SO_4$: Zusatz von Sand als Katalysator nicht nur zwecklos, sondern schädlich, da Überhitzung u. Verkohlung erfolgt; HgO u. Molybdänsäure fördern stark die $SO_2$-B., Al-, Cu- u. Ni-Salze begünstigen die $C_2H_4$-B. Die B. von Ä. läßt sich durch Anwendung eines Überschusses von $H_2SO_4$ einschränken, dafür aber stärkere $SO_2$-Entw. infolge höherer Reaktionstemp. Die $CO_2$-B. ist gering; in Ggw. von 2% $CuSO_4$ bei 150° beträgt sie ca. 2%, bei 160° ca. 4%, bei 175° ca. 6%, bei Anwendung von 1 Mol. A. auf $2H_2SO_4$. (Günstigste Bedingung.) Das chem. gereinigte Gas enthält höchstens 99,2% Äthylen, Ausbeute 15—20% der Theorie. — II. Aus A. + $H_3PO_4$: Ausbeute 30% der Theorie. Das Gas enthält ca. 5% eines Paraffins, wahrscheinlich *Butan* u. ist zu Beginn der Entw. mit viel A.-Dampf verunreinigt. III. Durch Überleiten von A.-Dampf über $H_4P_2O_7$: Versuchstemp. 250—300°, Ausbeute 90% der Theorie bei einem Reinheitsgrad von 99,6%; als Katalysator dienen Bimssteinstücke von einer Korngröße von 2—3 mm. — IV. Durch Überleiten von A.-Dampf über Tonerde: Verwendet wurde frischgefälltes $Al(OH)_3$, das bei 100° getrocknet war. Der Zerfall des A. beginnt bei 290° u. geht bei 400° so schnell vor sich, daß man 12—14 l pro Stde. entwickeln kann. Ausbeute 50—60% an 90—95%ig. $C_2H_4$; Verunreinigungen: Ä. u. höhere Paraffine (2,8—3,6%). V. Aus $C_2H_4Br_2$ + Zn: Liefert das reinste Gas u. beste Ausbeute. (Monatshefte f. Chemie **44**. 141—50. 1923. Wien, Techn. Hochschule.) OHLE.

**F. González Núñez**, *Zersetzung des Tetramethylammoniumfluorids durch Hitze.* $N(CH_3)_4F$ soll sich in der Kälte in $N(CH_3)_3$ u. $CH_3F$ zersetzen, doch stimmt die D. des Gases nicht mit der des reinen Methylfluorids überein, so daß die Zers. wahrscheinlich komplizierter ist, als LAWSON u. COLLIE 1888 annahmen. Das Tetramethylammoniumfluorid wird mit einer Ausbeute von 89% aus dem Hydroxyd u. HF hergestellt u. bei ca. 180° im Vakuum entwässert; es ist außerordentlich hygroskopisch, fast wie $P_2O_5$. — Die therm. Zers. wird bei 0,5—1 mm in einem ganz aus Glas hergestellten App. mit eingeschalteten Manometern u. Ballons zur D.-Best. bewerkstelligt. Aus dem Glas wird stets $SiF_4$ gebildet, das die D. des Gases zu hoch finden läßt; doch muß daneben noch eine leichtere Verunreinigung vorhanden sein. Nimmt man die Zers. in einem Metallrohr vor, so tritt $N_2O_3$ auf. Nach dessen Entfernung wird die Dampfdruckkurve des kondensierten Gases aufgenommen: es ergibt sich, daß sich in dem Fluormethyl ein anderes leichteres Gas auflöst, das durch Dest. nicht zu entfernen ist: es ist *Methan*, das sich im fl. $CH_3F$ zu einer Mischung von konstantem, 3,5° tieferem Kp., als dem des reinen $CH_3F$, löst. Der Vf. läßt das Gasgemisch durch einen Biskuitzylinder fraktioniert diffundieren, ohne das Gemisch aufspalten zu können; nach der D. (1,53630 g pro l) enthält es 1,2% $CH_4$. Auch ein Vers. mit einem 1½ Jahr über konz. $H_2SO_4$ getrockneten Präparat führt, da es immer noch W. enthält, nicht zu einfacheren Resultaten. Das W. muß die komplizierte Zers. bewirken, etwa nach dem Schema:

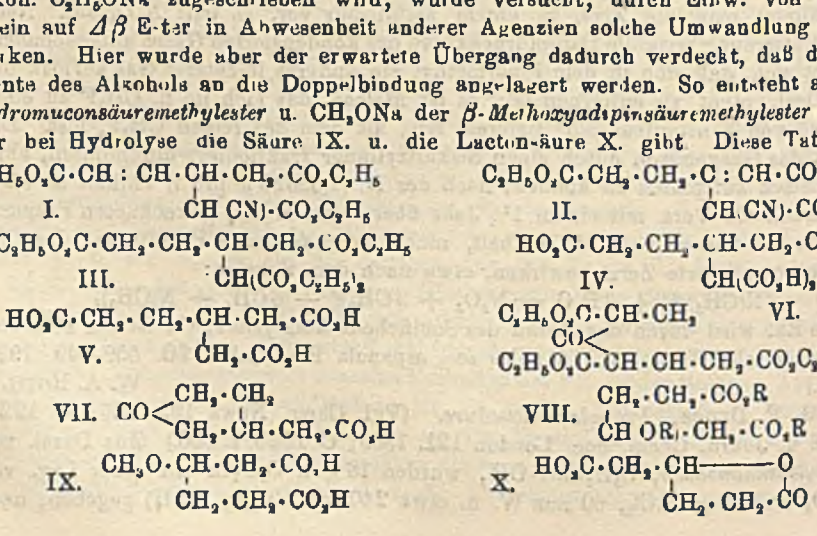
$$3N(CH_3)_4F + 3H_2O = N_2O_3 + 3CH_3F + 6CH_4 + N(CH_3)_3$$

Die Rk. wird durch das Metall des Schiffchens katalysiert; Cu ist ein stärkerer Katalysator als Pb u. Ag. (Anales soc. espanola Fis. Quim. **20**. 539—49. 1922. Madrid.) W. A. ROTH.

**J. G. F. Druce**, *Propylstannonsäure.* (Vgl. Chem. News **125**. 265; C. **1923**. III. 388 u. Journ. Chem. Soc. London **121**. 1859; C. **1923**. I. 500.) Zur Darst. von *n-Propylstannonsäure*, $C_3H_7SnO \cdot OH$, wurden 16 g $n\text{-}C_3H_7Br$ zu einer Lsg. von $KHSnO_3$ (aus 20 g $SnCl_2$, 60 ccm W. u. etwa 240 ccm 10%ig. KOH) gegeben; nach

Zugabe von 200 ccm A. wurde die Mischung mit Unterbrechungen 14 Tage lang geschüttelt. Weiße, amorphe M., ohne F., Zers. beim Erhitzen über 300° unter B. von $SnO_2$, bei Luftabschluß unter B. von wenig $C_3H_7OH$, etwas W., Propylen (?), etwas Propan u. SnO + $SnO_2$. Unl. in W. u. organ Lösungsmm., außer Eg., l in Mineralsäuren u. Ätzalkalien. K-Salz, $C_3H_7O_2SnK$, sehr hygroskop, in wss. Lsg. Hydrolyse. Ebenso das Na-Salz. Ca- u. Ba-Verbb. wurden als bas. Salze erhalten. — *Dipropylzinnoxyd*, $(C_3H_7)_2SnO$. Durch mehrstd. Erhitzen von Propylstannonsäure mit überschüssiger 10%ig. KOH. Unschmelzbar, bei hohen Tempp Zers. zu $SnO_2$, unl. in W., Alkalien u. organ. Lösungsmm., l. in h. HBr u. HCl unter B. des entsprechenden Bromids u. Chlorids. — *Propylzinntrichlorid*, $C_3H_7SnCl_3$. Durch Kochen von Propylstannonsäure mit HCl in Bzl. Farblose, prismat. Krystalle, ll. in W. u. in den meisten organ. Lösungsmm. Hydrolysiert sich in wss. Lsg., besonders beim Erwärmen. — *Propylzinntribromid*, $C_3H_7SnBr_3$. Aus Propylstannonsäure mit konz. HBr. (Chem. News **127**. 306—8. 1923.) NITSCHE.

**Ernest Harold Farmer**, *Mucon- und Hydromuconsäuren.* III. Teil. *Wertigkeitsaustausch im Hydromuconsäuresystem.* (II. vgl. Journ. Chem. Soc. London **123**. 2531; C **1924**. I. 293.) Nachdem sich gezeigt hat, daß die Statik des Muconsäuresystems nicht wesentlich von derjenigen gewöhnlicher Äthylenverbb. abweicht, kann die früher (Journ. Chem. Soc. London **121**. 2015; C. **1923**. I. 1451) festgestellte Tatsache der Anlagerung von Na-Malonester oder Na-Cyanessigsäureester an Muconsäureäthylester in 1,3-Stellung so erklärt werden, daß in erster Linie Anlagerung in 1,2-Stellung erfolgt, das entstehende Prod. (I.) aber, das sowohl ein Hydromuconsäure-, als ein Glutarsäuresystem enthält, durch Wanderung der Doppelbindung von $\alpha\beta$- in $\gamma\delta$-Stellung in II übergeht. Der von ROPE (LIEBIGS Ann. **256** 26) bei der $\Delta\beta$ Dihydromuconsäure beobachtete Übergang in die $\Delta\alpha$ Form bei Einw. von Alkali wurde nie vollständig erreicht; wenn dagegen der Ester jener Säure mit alkoh. Lsg von Na-Malonester erhitzt wird, erfolgt die Addition vollständig so, als ob die Doppelbindung in $\alpha\beta$-Stellung wäre. Das Additionsprod. (III.) gibt bei Hydrolyse eine Isopentantetracarbonsäure (IV.), die leicht $CO_2$ unter Übergang in die Tricarbonsäure (V) verliert. Neben dem Ester (III.) entsteht als Resultat einer inneren Dieckmannschen Kondensation eine gewisse Menge Ketoester, wahrscheinlich VI., der bei Hydrolyse die entsprechende *Cyclopentanonessigsäure* (VII) liefert. Da diese vollständige Umwandlung von $\Delta\beta$-Ester in die $\Delta\alpha$-Form der Ggw. von alkoh. $C_2H_5ONa$ zugeschrieben wird, wurde versucht, durch Einw. von diesem allein auf $\Delta\beta$ Ester in Abwesenheit anderer Agenzien solche Umwandlung zu bewirken. Hier wurde aber der erwartete Übergang dadurch verdeckt, daß die Elemente des Alkohols an die Doppelbindung angelagert werden. So entsteht aus *Dihydromuconsäuremethylester* u. $CH_3ONa$ der *β-Methoxyadipinsäuremethylester* (VIII.), der bei Hydrolyse die Säure IX. u. die Lactonsäure X. gibt. Diese Tatsachen



werden noch theoret., auch bzgl. der Befunde von BIRCH, KON u. NORRIS (Journ. Chem. Soc. London **123** 1361; C. **1923**. III. 754) erörtert.

Versuchsteil. *Äthylester der Butan-α,δ-dicarboxyl-β-malonsäure*, $C_{17}H_{28}O_8$ (III.), farbloses Öl, Kp.$_{15}$ 213°, keine Färbung mit $FeCl_3$. — *Äthylester der Cyclopentan-1-on-2,5-dicarboxyl 3-essigsäure*, $C_{15}H_{22}O_7$ (VI.), Kp.$_{16}$ 210°, mit $FeCl_3$ tiefblau, l. in Alkali — *Butan-α,δ-dicarboxyl-β-essigsäure*, $C_8H_{12}O_6$ (V.), krystallin. Pulver (aus Ä.), F. 123. — *Cyclopentan-1-on-3-essigsäure* (VII.). Semicarbazon, $C_8H_{13}O_3N_3$, Krystallflocken (aus A.), F. 199° (Zers.) — *Methylester der β Methoxyadipinsäure*, $C_9H_{16}O_5$ (VIII.), bewegliche Fl., Kp.$_{17}$ 137°. — *β-Methoxyadipinsäure*, $C_7H_{12}O_5$ (IX), prismat. Krystalle, F. 88—89° — *β-Oxyadipinsäurelacton* (X), Sirup; die von LEUCHS u. MÖBIS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 1233; C. **1909**. I. 1542) unter diesem Namen beschriebene Verb. dürfte Δβ-Dihydromuconsäure sein. (Journ. Chem. Soc. London **123**. 3324—31. 1923. South Kensington, Imp. Coll. of Sc. and Techn.) SP.

**H. Salkowski jun.**, *Über die β-Lactone der β-Oxybuttersäure und ihrer Alkylderivate, sowie die Abhängigkeit der β-Lactonspaltung von der Konstitution.* Es sollte unter Heranziehung der β-Lactone der β-Oxybuttersäure, α-Äthyl-β-oxybuttersäure u. α-Dimethyl-β-oxybuttersäure untersucht werden, ob die *Spaltung der α-Dialkyl-β-oxybuttersäuren bei der Dest.* (Zerreißung der Kohlenstoffkette unter B. von Aldehyd u. Dialkylessigsäure) auf intermediäre B. eines β-Lactons zurückzuführen ist, das analog den β-Lactonen der β-Oxyisopropylmalonsäuren in Acetaldehyd u. Dialkylketen (vergl. OTT, LIEBIGS Ann. **401**. 159; C. **1914**. I. 124) zerfällt (II.). Durch Addition des bei der Lactonbildung abgespaltenen W. an das Dialkylketen würde dann der Reaktionsverlauf leicht zu erklären sein (III.). — Die Verss. der *Darstellung* der für die β-Oxybuttersäuren erforderlichen *alkylierten Acetessigester* unter *Anwendung von Bromalkyl* statt Jodalkyl zeigten, daß mit Bromalkyl wohl α-monoalkylierte Acetessigester dargestellt werden können, nicht aber diäthylierte. Man vermeidet also mit Bromalkyl — abgesehen von der Kostenersparnis — die B. von Dialkylestern, die von den Monoalkylestern kaum zu trennen sind. Unveränderter Acetessigester läßt sich durch Ausschütteln mit Natriumbisulfitlsg. beseitigen. — Die *Reduktion des Acetessigesters zur β-Oxybuttersäure* mit Na-Amalgam ergab im Höchstfall 96%, die des α-Äthylacetessigesters mit nur geringem Überschuß von Na-Amalgam nur 40% α-Äthyl-β-oxybuttersäure. Die Red. des α-Diäthylacetessigesters zu Diäthyl-β-oxybuttersäure gelang nicht. α-Dimethylacetessigester läßt sich leicht reduzieren, liefert aber nur etwa 30% der berechneten Menge α-Dimethyl-β-oxybuttersäure, u. zwar infolge des Zerfalls eines großen Teiles der Säure in W. u. das *Esteranhydrid IV.*

Die *Darst. von β-Brombuttersäure* aus β-Oxybuttersäure u. HBr gelang nicht; es bildete sich hauptsächlich Buttersäure. Die bromierte Säure wurde dann entsprechend LOVEN u. JOHANSSON (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 1256; C. **1915**. II. 527) durch längeres Stehen von Crotonsäure mit fl. HBr im Einschmelzrohr erhalten, in gleicher Weise die β-bromierten Mono- u. Dialkylbuttersäuren. Die Überführung der bromierten Säuren in Lactone geschah nach JOHANSSONS Gewinnung von β-Butyrolacton (Neutralisieren mit $Na_2CO_3$ u. Ausäthern). Die pyrogene Zers. der Lactone ergab in allen Fällen ausschließlich die Kohlensäurespaltung, neben $CO_2$ entstand aus β-Butyrolacton *Propylen*, aus α-Äthyl-β-butyrolacton *Amylen*, aus α-Dimethyl-β-butyrolacton *Trimethyläthylen* (V.).

Damit war erwiesen, daß das eigenartige Zerreißen der Kohlenstoffkette bei der trockenen Dest. der α-Dialkyl-β-oxybuttersäuren nicht auf die intermediäre B. eines β-Lactons zurückzuführen ist. War bei β-Butyrolacton u. α-Äthyl-β-butyrolacton die Spaltung die erwartete, so ist die Spaltung beim α-Dimethyl-β-butyrolacton zunächst überraschend, da hier eine sehr weitgehende Analogie im Bau des Mol. mit der die Ketonspaltung erleidenden Reihe der β-Oxyisopropylmalonsäure-

derivv. vorliegt. Der Unterschied des $\alpha$-Dimethyl-$\beta$-butyrolactons (V.) z. B. von $\alpha$-Methyl-$\beta$-oxyisopropylmalonlactonsäuremethylester (VI.) besteht (von der Estergruppe bei der Oxyisopropylmalonsäureverb. abgesehen) darin, daß beim $\alpha$-Dimethyl-$\beta$-butyrolacton noch ein H-Atom an das $\beta$-C Atom gebunden ist, bei VI. aber nicht. Es ist wahrscheinlich dieses H-Atom u. nicht die bei der Malonsäureverb. noch vorhandene Estergruppe für die Spaltungsrichtung ausschlaggebend. Verss., durch Ersetzung des H-Atoms in V. durch ein Alkyl die Spaltungsrichtung zu verändern u. zur Ketonspaltung zu gelangen, scheiterten daran, daß aus Diäthylacetessigester durch Behandlung mit $CH_3MgBr$ nicht ein zum gewünschten diäthylierten Lacton führender Ester, sondern sehr stark verunreinigte Prodd. u. nur ganz geringe Mengen reinen Esters erhalten wurden.

I. $CH_3 \cdot CHOH \cdot CR_2 \cdot CO_2H = CH_3 \cdot CHO + CHR_2 \cdot CO_2H$

II. $CH_3 \cdot CHOH \cdot CRR_1(CO_2H) = H_2O + \underset{O-CO}{\overset{CH_3 \cdot CH \cdot C(RR_1)}{}} \rightarrow CH_3 \cdot CHO + (RR_1)C:CO$

III. $(RR_1)C:C:O + H_2O = (RR_1)CH \cdot CO_2H$

IV. $HO_2C \cdot (CH_3)_2C \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CHOH \cdot CH_3$

V. $\underset{O-CO}{\overset{CH_3 \cdot CH \cdot C(CH_3)_2}{}}$ VI. $\underset{OC-O}{\overset{CH_3O_2C \cdot (CH_3)C-C(CH_3)_2}{}}$

Experimenteller Teil. *$\alpha$-Äthylacetessigester*, Kp.$_{18}$ 85—87°. — *$\alpha$-Dimethylacetessigester*, Kp.$_{10}$ 70°. — *$\alpha$-Äthyl-$\beta$-oxybuttersäure*, zähfl., Kp.$_{0,8}$ 123°. — *$\alpha$-Dimethyl-$\beta$-oxybuttersäure*, Nadeln; F. 34°; Kp.$_{0,12}$ 108—110°; zähfl. Der Dest.-Rückstand ist das *Esteranhydrid* $C_{12}H_{22}O_6$ (IV.); sehr zähfl., Kp.$_{15}$ 200—203°; bildet mit Bzl. kolloidale Lsgg., die Siedepunktserhöhung in Aceton ergab das richtige Mol.-Gew.; wird durch Alkali leicht in die Oxysäure zurück überführt. — *$\beta$-Brombuttersäure*, Kp.$_{9-10}$ 110—111°. — *$\alpha$-Äthyl-$\beta$-brombuttersäure*, gelbe, dickliche Fl.; Kp.$_{15-16}$ 140—143°. — *$\alpha$-Dimethyl-$\beta$-brombuttersäure*, bräunliche Nadeln, F. 42°; Kp.$_{0,2}$ 115°. — *$\beta$-Butyrolacton*, leicht bewegliche Fl. von charakterist. Geruch; Kp.$_9$ 56—58°. — *$\alpha$-Äthyl-$\beta$-butyrolacton*, Kp.$_{18}$ 75°. — *$\alpha$-Dimethyl-$\beta$-butyrolacton*, Kp.$_{14}$ 63—65°. — *Bromwasserstoffgas* wurde dargestellt durch direkte Vereinigung der Elemente mit Hilfe einer schwach erhitzten Platinspirale als Katalysator. — Ein sehr gleichmäßiger Gasstrom von *Methylbromid* wird erhalten, wenn man 400 g $CH_3OH$, 500 g $H_2SO_4$ u. 600 g NaBr unter guter Kühlung mischt u. dann ganz langsam erwärmt. (Journ. f. prakt. Ch. **106**. 253—65. 1923. Münster.) BLOCH.

**P. A. Levene** und **G. M. Meyer**, *Über die Darstellung der Diacetonglucose.* (Vgl. Journ. Biol. Chem. **54**. 805; C. **1923**. I. 649.) Zur Darst. der Diacetonglucose kann man statt $\beta$- auch *$\alpha$-Glucose* verwenden. Im übrigen wird das Verf. von E. FISCHER u. RUND (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 93; C. **1916**. I. 244) befolgt. Die Ausbeuten sind zwar hierbei geringer: aus 100 g, $\beta$-Glucose 55 g, Diacetonglucose, aus 100 g $\alpha$-Glucose nur 36 g. Der Vorteil liegt in der Zeitersparnis. (Journ. Biol. Chem. **57**. 317—18. 1923.) OHLE.

**P. A. Levene** und **G. M. Meyer**, *Über Monoacetonbenzylidenglucose.* (Vgl. vorst. Ref.). *Benzoylmonoacetonbenzylidenglucose* liefert die gleiche *Benzoylmonoacetonglucose* wie *Benzoyldiacetonglucose.* Entsprechend erhält man aus der *Methylmonoacetonbenzylidenglucose* dieselbe *Monomethylglucose* wie aus der *Methyldiacetonglucose.* Vff. schließen daraus, daß die Monoacetonbenzylidenglucose der Diacetonglucose analog gebaut ist.

Versuche. *Monoacetonbenzylidenglucose*, $C_{16}H_{20}O_6$, aus Monoacetonglucose u. Benzaldehyd in Ggw. von wasserfreiem $Na_2SO_4$ bei 170°; Dauer 5 Stdn.; aus 95%ig. A. F. 144°. — *Methylmonoacetonbenzylidenglucose*, $C_{17}H_{22}O_6$, aus vorst. Verb. mit $(CH_3)_2SO_4$ in 30%ig. NaOH bei 70°. Sirup. Bei der Hydrolyse mit sd. 0,4% HCl

enthaltenden 50%ig. A. entsteht *Monomethylglucose* vom F. 156—157° u. $[\alpha]_D^{20}$ = +103° → +57° (W.) durch Oxydation mit $HNO_3$ bei Zimmertemp. wurde die früher beschriebene *1,4-Anhydro-3-methylzuckersäure* vom F. 207° erhalten. Monoacetonbenzylidenglucose wurde in Pyridin bei 45° (24 Stdn.) benzoyliert. Bei der üblichen Aufarbeitung wurde *Benzoylmonoacetonglucose* vom F. 198° erhalten. (Journ. Biol. Chem. **57**. 319—22. 1923.) OHLE.

**P. A. Levene**, *Über Epichitosaminpentacetat.* (Vgl. Journ. Biol. Chem. **55**. 221; C. **1923**. I. 1215.) Die Konfiguration des C-Atoms 2 in Chitosamin u. Epichitosamin ist noch strittig. Aus den Drehungen der entsprechenden Säuren folgt, daß in ersterem C-Atom 2 nach links, in der zweiten nach rechts dreht. Aus den Drehungen der beiden Aminozucker selbst kann man das umgekehrte Resultat ableiten. Möglicherweise hängt dieser Widerspruch aber mit der verschiedenen Funktion des C-Atoms 1 zusammen. Auf Grund der Drehungen der Aminozucker wäre das Chitosamin der Glucose, das Epichitosamin der Mannose an die Seite zu stellen. Epichitosamin zeigt nun aber in seinen opt. Eigenschaften große Ähnlichkeit mit Epichitose = 2,5 Anhydroglucose: beide zeigen keine Mutarotation, sind linksdrehend, u. die Funktion des C-Atoms 1 ist die gleiche. Vf. sucht nun weiteres Material zur Entscheidung dieser Frage beizubringen durch den Vergleich der Pentacetate. *α-Epichitosaminpentacetat* hat $[M]_D$ = +19450°, die *β-Form* $[M]_D$ = −3890°. Ist $A$ = +17965° die Drehung des C-Atoms 1 in Glucose, $A_1$ = −12643° in Mannose, $B$ die des C-Atoms 2, $C$ die des restlichen Moleküls, so läßt sich die Molekulardrehung des Chitosaminpentacetats $m$ darstellen durch die Gleichung: $A \pm B + C = m$ = 36400° u. die des Epichitosaminpentacetats durch $A_1 \mp B + C = n$ = −3890°. Aus $m - n$ folgt $B$ = ±4841°, aus $m + n$ $C$ = +13594°. Setzt man diese Werte in die obigen Gleichungen ein, so findet man $B$ positiv für Chitose, negativ für Epichitose. — *β-Epichitosaminpentacetat*, $C_{16}H_{23}O_{10}N$, durch Acetylierung von Epichitosaminchlorhydrat mit Acetanhydrid in Pyridin bei 37° (24 Stdn.), dann bei Zimmertemp. (24 Stdn.). Aus A. lange Nadeln vom F. 158—159° (korr.), $[\alpha]_D^{20}$ = −18° (Chl.). Wird durch $ZnCl_2$ in Eg. bei 40° in die α-Form isomerisiert. (Journ. Biol. Chem. **57**. 323—27. 1923.) OHLE.

**P. A. Levene**, *Darstellung von α-Mannose.* (Vgl. vorst. Ref.). Die spezif. Drehung der α-Form wurde von HUDSON u. YANOVSKY (Journ. Americ. Chem. Soc. **39**. 1013; C. **1917**. II. 601) auf indirektem Wege zu +34° oder 35° ermittelt. Vff. haben reine α-Mannose isoliert u. folgende Werte gefunden: $[\alpha]_D^{20}$ = +30° (W.), = +35° (80%ig. A.). Die Differenz der spezif. Drehung der α- u. β-Form beträgt also +52°, während sie für die beiden Glucosen 94° ausmacht. Es besteht also ein Unterschied von ca. 45%. Bei den Acetaten beträgt dieser Unterschied nur 20%. Ebenso abweichend verhalten sich die beiden Mannosen in bezug auf die Krystallisationsbedingungen. Normalerweise scheidet sich die β-Mannose aus; die α-Form entsteht unter solchen Bedingungen, unter denen sich bei der Glucose u. Galaktose die β-Form abscheidet, nämlich nach der Behrendschen Pyridinmethode, dem Eg.-Verf. von HUDSON u. DALE u. schließlich durch Fällung in Ggw. von $NH_3$. Dieses Verh. legt die Annahme nahe, daß in der α-Mannose die Konfiguration des C-Atoms 1 derjenigen der β-Glucose entspräche. Dagegen spricht jedoch, daß die Pentacetate normal reagieren, d. h., daß das β-Mannosepentacetat in Acetanhydrid mit $ZnCl_2$ in der Wärme sich in das α-Isomere umlagert.

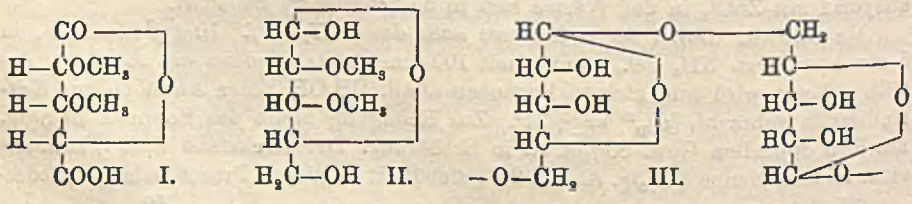
Versuche: *Darst. der α-Mannose nach dem $NH_3$-Verf.* 10 g β-Mannose, in 5 ccm konz. wss. $NH_3$ gel., werden mit 100 ccm absol. A., dann mit Ä. als Öl gefällt. Dieses wird mit kleinen Portionen absol. $CH_3OH$ unter Anreiben zur Krystallisation gebracht, $[\alpha]_D^{20}$ = +24°. Zur Reinigung bleibt das Rohprod. 24 Stdn. mit dem doppelten Gew. 80%ig. A. in Berührung. Der Rückstand wird 5 Min. mit einer kleinen Menge 80%ig. A. bei 20° geschüttelt u. dieser Prozeß solange wieder-

holt, bis die Drehung der Lsg. nach Zusatz einiger Tropfen $NH_3$ konstant bleibt. Die so gereinigte Substanz schm. bei 133° zu einer halbfesten M., Zers. bei 205°. Aus der Löslichkeit der reinen α-, β-Mannose u. der Gleichgewichtsmischung, sowie der Gleichgewichtsdrehung in 80%ig. A. (= 25,7°) wird $[\alpha]_D$ der α Form zu +35°, der β-Form zu −16,5° berechnet. Bei der Best. der Mutarotatien ergab sich, daß die Konstanten für die α- u. β-Form nicht übereinstimmten. Für die α-Form wurde gefunden $k_1 + k_2 = 0{,}00792$ (25°) u. 0,00240 (12,5°); für die β-Form 0,00549 bezw. 0,00150; gemessen in 80% A. Möglicherweise enthält also die α-Mannose von $[\alpha]_D = +35°$ noch eine 3. isomere Form. — Auch β-Glucose u. β-Galaktose lassen sich nach dem oben beschriebenen $NH_3$-Verf. bequem darstellen. (Journ. Biol. Chem. **57**. 329—36. 1923.) OHLE.

**P. A. Levene**, *Die beiden isomeren Chondrosaminhydrochloride und ihre Mutarotationsgeschwindigkeit* (Vgl. vorst. Ref.). Es wurde gefunden für die β-Form $[\alpha]_D^{20} = +47°$, extrapoliert = +44,5°; für die α-Form $[\alpha]_D^{20} = +121°$; möglicherweise ist diese noch nicht völlig rein, so daß dieser Wert in Wirklichkeit noch etwas größer ist. Für die Differenz der Molekularrotationen der beiden Formen ergibt sich also der n. Wert 16485°.

Versuche: *β-Chondrosaminchlorhydrat.* 10 g Rohprod. von $[\alpha]_D^{20} = +80°$ werden in 80 ccm w. konz. HCl gel., mit A. gefällt, noch w. filtriert. Der Nd. hat F. 187° (Zers.) u. $[\alpha]_D^{25} = +48°$. Aus den Mutterlaugen durch Eindampfen u. analoge Behandlung weitere Krystalle von $[\alpha]_D^{25} = +46°$. Für die Mutarotationsgeschwindigkeit ergibt sich $k_1 + k_2 = 0{,}0131$. — *α-Chondrosaminchlorhydrat.* 50 g Rohprod. in 600 ccm w. 60%ig. A. gel. u. nach ½ Stde. bei 100° mit 600 ccm Aceton als Öl gefällt, durch Zusatz von $CH_3OH$ zur Krystallisation gebracht, dann weitere 400 ccm Aceton zugesetzt, nach einer Stde. filtriert. Nd. besteht vorwiegend aus der β-Form. Filtrat bei 40° im Vakuum eingedampft. Der Sirup in wenig $CH_3OH$ gel., mit Aceton gefällt, nach 15 Min. filtriert. $[\alpha]_D^{20} = +95°$ entsprechend der Gleichgewichtsmischung. 20 g dieses Prod. werden bei 15° 3 Min. lang mit 150 ccm $CH_3OH$ extrahiert u. die Lsg. mit Ä. gefällt. Nach 2-maliger Wiederholung dieses Vorgangs wurden 5 g vom F. 185° u. $[\alpha]_D^{20} = +121°$ erhalten. $k_1 + k_2 = 0{,}0140$. (Journ. Biol. Chem. **57**. 337—40. 1923. ROCKEFELLER-Inst. f. Med. Research.) OHLE.

**Shigeru Komatsu, Tatsuji Inoue und Risabuso Nakai**, *Konstitution von Polysacchariden.* II. *Konstitution des Xylans.* (I. vgl. Memoirs Coll. Science Engin. Imp. Univ. Kyoto **5**. 313 [1922].) Zu den Versuchen dienten Präparate aus Weizen- (1.) u. Reisstroh (2.). Zus.: 1. C 45,23%, H 6,18%, Asche 0,77%; 2. C 45,03%, H 6,08%, Asche 1,54%. Von 2 $[\alpha]_D^{20} = -14{,}49°$ in 2,5%ig. NaOH. — *Dimethyläther*, $C_5H_8O_3(OCH_3)_2$, durch Methylierung mit $(CH_3)_2SO_4$ u. 30%ig. NaOH u. Nachbehandlung des Rohprod. mit $CH_3J + Ag_2O$ 3 Tage bei 100°. Nach Extraktion mit Chlf. Sirup, der nach 3-wöchentlichem Trocknen im Vakuum bei 80° fest wurde. Erweicht bei 50—60°. $[\alpha]_D^{20} = +30{,}45°$ (Chlf.). Bei seiner Hydrolyse mit 5%ig. HCl bei 100° (4 Stdn.) entsteht eine *Dimethylxylose*, Sirup, die Fehling reduziert, aber nicht $KMnO_4$. Dieses Rohprod. liefert bei der Oxydation mit $HNO_3$ (D. 1,2) in der Wärme nach HAWORTH (Journ. Chem. Soc. London **115**. 815; C. **1920**. I. 158) eine *Dimethoxyglutarsäure* (soll wohl heißen: Dimethyltrioxy-



glutarsäuremonolacton), dem Vff. Formel I. zuschreiben. Sirup. $[\alpha]_D = +132^0$ (A.). Für die Dimethylxylose leiten Vff. daraus Formel II. u. für das Element des Xylans Formel III. ab. (Memoirs Coll. Science Engin. Imp. Univ. Kyoto. Serie A. 7. 25—30. 1923. Sep.) OHLE.

**Franz Fischer** und **Hans Tropsch**, *Vergleichende Untersuchungen über Lignin und Cellulose.* Es werden die Ergebnisse der Arbeiten des Kohlenforschungsinstituts über die vergleichende Unters. von *Cellulose* u. *Lignin* zusammenfassend aufgeführt. Insbesondere wird auf das Verh. der beiden Stoffe bei der Einw. von Alkali (FISCHER u. SCHRADER, C **1922**. III. 1184, FISCHER u. TROPSCH, C. **1923**. III. 1639), bei der Autoxydation (SCHRADER, C. **1922**. IV. 456), bei der Druckoxydation (FISCHER, SCHRADER u. TREIBS, C. **1922**. III. 1185, FISCHER, SCHRADER u. FRIEDRICH, C. **1923** III. 1638), bei der Einw. von 5-n. $HNO_3$ (TROPSCH u. SCHELLENBERG, C **1924**, FISCHER u. TROPSCH (C. **1923**. III. 1639) u. bei der Vakuumdest. (PICTET u. SARASIN, C. **1918**. II. 710, TROPSCH, C. **1923**. I. 233, FISCHER u. TROPSCH, C. **1923**. III. 1400, PICTET u. GAULIS, C. **1923**. III. 1070) hingewiesen, die für die prinzipielle Verschiedenheit der Konst. beider Stoffe u für die aromatische Struktur des *Lignins* sprechen. Den Ergebnissen von WILLSTÄTTER u. KALB (C. **1922** III. 1288) der Hydrierung von *Cellulose* u. *Lignin* mit HJ u. P werden die abweichenden Ergebnisse der älteren mit Holz durchgeführten Verss. von BERTHELOT gegenübergestellt u. daraus gefolgert, daß die Hydrierung mit HJ keinen Aufschluß über die konstitutive Ähnlichkeit der beiden Ausgangsstoffe zu geben vermag. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **56**. 2418—28. 1923. Mülheim-Ruhr, Kaiser-WILHELM-Inst. f. Kohlenforschung.) TROPSCH.

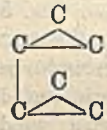
**Moritz Kohn** und **Leon Benczer**, *Zur Kenntnis der Eisencyanverbindungen.* Die Löslichkeit des *Berlinerblaus* in den *neutralen Alkalioxalaten* beruht auf der B. von $KFe(C_2O_4)_3$ u. $K_4Fe(CN)_6$. Durch Ansäuern dieser Lsgg. wird wieder Berlinerblau ausgefällt. — Auch *Turnbulls Blau* löst sich in neutralen Oxalaten zu $K_2Fe(C_2O_4)_2$ u. $K_3Fe(CN)_6$, die sich weiterhin zu $K_2Fe(C_2O_4)_2$ u. $K_4Fe(CN)_6$ umsetzen. *Weißes Ferroferrocyanid* löst sich in neutralen Oxalaten allmählich unter Mitwrkg. des Luft-$O_2$. (Monatshefte f. Chemie **44**. 97—102. 1923. Wien, Handelsakademie.) OHLE.

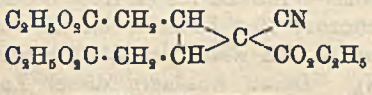
**Wilhelm Wudich**, *Über die Konstitution des sogenannten β-Dimethylisothiohydantoins.* Die aus dem *Ag-Salz des Jodthiohydantoins* erhaltene Dimethylverb. hat die Zus. $C_5H_{10}O_2N_2S$. F. 174°. ANDREASCH (Monatshefte f. Chemie **8**. 420) gab 114° an. Bei der Hydrolyse mit rauchender HCl bei 150° entsteht neben $NH_3$ *Methylthioglykolsäure*, als Ba-Salz isoliert. Danach kommt dem Dimethylisothiohydantoin die offene Formel $CH_3 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot OCH_3$ zu u. eine entsprechende dem Ag-Salz. Die $OCH_3$-Gruppe läßt sich nach ZEISEL bestimmen, ohne daß das an S gebundene $CH_3$ abgelöst wird. Vf. schlägt daher für die Dimethylverb. die Bezeichnung *Methylthioglykolisomethylharnstoff* vor — *Pb-Salz des Isothiohydantoins*, $C_3H_4PbO_2N_2S$, mkr. Nädelchen, wl. in W. Eignet sich nicht zur Darst. der Alkylderivv. — *Äthylthioglykolisoäthylharnstoff* $C_7H_{14}O_2N_2S$, Nadeln vom F. 156°, ll. in W. u. A. — *Benzylthioglykolisobenzylharnstoff*, $C_{17}H_{18}O_2N_2S$, körnige Krystalle vom F. 183°; ll. in A. (Monatshefte f. Chemie **44**. 83—89. 1923.) OHLE.

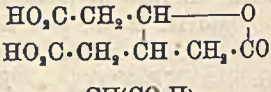
**Ernest Harold Farmer**, *Versuche über die Synthese von die Ladenburgsche Formel besitzenden Substanzen.* Teil I. *Verbundene Dreikohlenstoffringsysteme.* Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich wesentlich mit B. von Substanzen des Typus I. Am geeignetsten dazu sollte s. *Äthantetraessigsäure*, $(CO_2H \cdot CH_2)_2CH \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2H)_2$, sein. Doch mißlangen alle Verss. zur Synthese dieser Säure aus Stoffen, wie Muconsäure, β-Brom-glutarsäure u. ββ'-Dibromadipinsäure. Die Rk. zwischen dem Äthylester der letztgenannten u. Na-Malonester führte unter üblichen Bedingungen nur zur B. von Muconsäureester, der dann infolge Additionsrk. nach

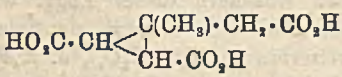
Michaelschem Typus weitere Veränderung erlitt, mit Na-Cyanessigester bei höherer Temp. neben Muconsäureester zu einem *Carboxycyancyclopropandiessigsäureester* (II.), der bei Kochen mit starker HCl unter Aufspaltung des Cyclopropanringes in eine Lactonsäure (wahrscheinlich III.) überging. Auch andere Cyclopropanessigsäuren konnten gewonnen werden, so aus Methylmethantriessigsäure über den Ester einer Monobromsäure die Säure IV. in sicher 2 von den möglichen 3 isomeren Formen neben einer Lactonsäure (wahrscheinlich V.).

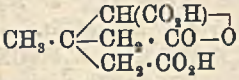
Anwendung der Diazoessigesterrk. auf Muconsäureester lieferte erst bei hoher Temp. undefinierbare Reaktionsprodd., bei Anwendung auf $\alpha,\alpha',\beta,\beta'$-Tetrabromadipinsäureester wurde Br durch Red. abgespalten. Aber mit Na-Malonester entstand aus dem Ester $RCO_2 \cdot CCl : CH \cdot CH : CCl \cdot CO_2R$ kein Cyclopentadienring (VI.), sondern ein Cyclopropylcyclopropansystem (VII.), u. entsprechende Derivv. wurden aus Dichlormuconsäureestern auf diesem Wege gewonnen, wobei beide Stereomeren (vgl. Journ. Chem. Soc. London **123**. 2544; C. **1924**. I. 293) das gleiche Prod. gaben. Neben krystallin. Substanzen entstanden dabei stets auch zähfl. Isomere, von denen noch nicht feststeht, ob sie strukturisomer oder stereomer sind. Aus den Hexacarbonsäureestern (VII.) konnte durch Verseifung mit Alkali die Hexacarbonsäure gewonnen werden, die gegen Br u. $KMnO_4$ äußerst beständig ist, beim Erhitzen über den F. $CO_2$ verliert, zugleich aber in beträchtlichem Maße Ringaufspaltung erleidet; diese ist geringer bei Erhitzen mit W. unter Druck, u. es konnte so Tetracarbonsäure (VIII.) erhalten werden.

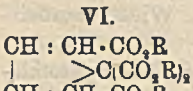
I. 

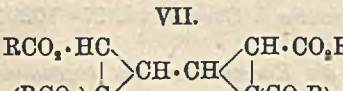
II. 

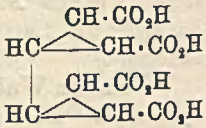
III. 

IV. 

V. 

VI. 

VII. 

VIII. 

Versuchsteil. *Äthylester der Cyclopropan-1-cyan-1-carboxy-2,3-diessigsäure*, $C_{15}H_{21}O_6N$ (II.), zähes Öl, Kp.$_{21}$ 222°. — *Lacton der β-Oxybutan-α,δ-dicarboxy-γ-essigsäure*, $C_8H_{10}O_6$ (III.), krystallin. Pulver (aus Essigester), F. 140°. — *Diäthylester der α-Brommethylmethantriessigsäure*, $C_{12}H_{19}O_6Br = HO_2C \cdot CHBr \cdot C(CH_2)(CH_2 \cdot CO_2C_2H_5)_2$, blaßgelbes Öl. — *3-Methylcyclopropan-1,2-dicarboxy-3-essigsäure*, $C_8H_{10}O_6$ (IV.). a) Flocken (aus W. durch starke HCl), F. 194°. b) Krystallin. Pulver (aus Eg. + Chlf.), F. 216°. — *Methylester der Cyclopropylcyclopropanhexacarbonsäure*, $C_{18}H_{22}O_{12}$ (VII.), Prismen, F. 148°, swl. in organ. Lösungsmm. Das fl. Isomere, Kp.$_4$ 230°, ist ll. in sd. $CH_4O$. — *Äthylester derselben Säure*, $C_{24}H_{34}O_{12}$, Prismen, F. 90°. — *Cyclopropylcyclopropanhexacarbonsäure*, $C_{12}H_{10}O_{12}$, krystallin. Pulver (aus W. durch HCl), F. 197° mit Abgabe von $CO_2$. Na-Salz, aus W. in großen Prismen mit Krystallwasser, das bei 130° entweicht. Ba-Salz unl. — *Cyclopropylcyclopropantetracarbonsäure*, $C_{10}H_{10}O_8$ (VIII.), krystallin. Körner (aus Aceton + Chlf.), F. 105 bis 107°. (Journ. Chem. Soc. London **123**. 3332—41. 1923. South Kensington, Imp. Coll. of Sc. and Techn.) SPIEGEL.

A. Angeli und Antonio Pieroni, *Einwirkung von Hydroxylamin und Dioxyammoniak auf einige Nitrosoderivate.* Mitunter verhalten sich zwei in o- oder p-Stellung stehende Gruppen so, als ob sie direkt miteinander verbunden wären,

so daß sich Derivv. $RNHC_6H_4NH_2$ u. $RNHC_6H_4NO$ oder $RN{=}C_6H_4{=}NOH$ so verhalten wie Hydrazinderivv. oder solche eines Diazohydrats.

Versuche. *p-Nitrosodiphenylamin* wird in verd. Soda gel. u. zu der Lsg. ein Überschuß von $NH_2OH$, HCl zugefügt. Unter Beibehaltung alkal. Rk. scheidet sich eine M. von hellgelben Nadeln ab. Leicht braun gefärbte Krystalle aus k. Lsg. oder Bzl., F. 71°. Analysenresultate geben den Wert $C_{12}H_{10}N_4$. Durch Red. mit Sn + HCl wird das Amin $C_6H_5NHC_6H_4NH_2$ gebildet. Es ist daher wahrscheinlich, daß die Verb. die Struktur:

$$C_6H_5NHC_6H_4N{=}N{\equiv}NO \quad \text{oder} \quad C_6H_4N{=}C_6H_4{=}N{=}N{=}NH$$

oder höchst unwahrscheinlich $C_6H_5N{=}C_6H_4{=}N{\equiv}N$ besitzt. Der Verlauf der Rk. war wahrscheinlich der, daß sich zuerst die Diazoverb. gebildet hat:

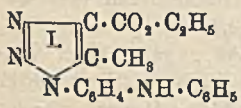
$$C_6H_5NHC_6H_4NO + NH_2OH{=}2H_2O + C_6H_5{-}N{=}C_6H_4{=}N{\equiv}N,$$

welche mit dem überschüssigen Hydroxylamin nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5N{=}C_6H_4{=}N{\equiv}N + NH_2OH = C_6H_5NHC_6H_4N_3 + H_2O$$

weiter reagiert. Auch das Nitrosoderiv.: $CH_3NHC_6H_4NO$ verhält sich so u. liefert gut krystallisiertes Prod., F. 52°, welches sich wie das erste ein wenig oberhalb des F. zers. Diese Substanzen sind außerordentlich lichtempfindlich. Ein in die Bzl.-Lsg. des Phenylderiv. getauchtes Kartenblatt färbt sich, dem Licht ausgesetzt, erst violett u. dann tiefschwarz. Das Methylderiv. färbt sich erst rot, dann violett. Vff. schlagen deshalb die Bezeichnung Photosäuren vor. Auch das Dioxyammoniak (aus Benzolsulfohydroxamsäure u. Alkali) reagiert ganz leicht mit einer alkal. Lsg. von *Diphenylamin*. In diesem Falle erhält man jedoch ein saures Prod. Intensiv gelbgefärbte Nadeln vom F. 74°. Auch diese Verb. ist äußerst lichtempfindlich. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **32**. I. 151—53. 1923.) SCHMELKES.

**A. Angeli** und **Antonio Pieroni**, *Über die Bildung einiger Azide*. (Vgl. vorst. Ref.) Bei der Einw. von Hydroxylamin auf *p-Nitrosodiphenylamin* in alkal. Lsg. entsteht das *Phenyliminochinonazid*, $C_6H_5{\cdot}NH{\cdot}C_6H_4{\cdot}N : N \vdots N$, dessen Konst. durch Kondensation mit Acetessigester zum entsprechenden Triazol (I.) bewiesen wird. Zur Erklärung dieser Rk. nehmen Vff. an, daß das p-Nitrosodiphenylamin in der Chinonform: $C_6H_5{\cdot}N : C_6H_4 : NH : O$ reagiert, wobei in erster Phase wahrscheinlich die Verb. $C_6H_5{\cdot}N{:}C_6H_4{:}N \vdots N$ von HANTZSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 888; C. **1902**. I. 866) entsteht, an die sich in zweiter Phase das zweite Mol. $NH_2OH$ unter Austritt von W. anlagert. Dieser Reaktionsverlauf wird dadurch nahegelegt, daß sich das Azid auch in Ggw. von $\beta$-Naphthol bildet, woraus hervorgeht, daß sich in erster Phase kein reaktionsfähiges Diazoderiv. bildet.




*Phenyliminochinonazid*, $C_{12}H_{10}N_4$, durch Kondensation von p-Nitrosodiphenylamin mit $NH_2OH$ in 20%ig. $Na_2CO_3$-Lsg. Aus A. gelbliche Blättchen, aus PAe. rötlichgelbe Krystalle, F. 71°, oberhalb desselben Zers. Von w. Eg., Acetanhydrid, wss. HCl, Benzoylchlorid, konz. $H_2SO_4$ u. von konz. $HNO_3$ sogar unter Explosion, wird die Verb weitgehend zers. Bei Behandlung ihrer Lsg. in Eg. mit $HNO_3$ erhält man dagegen ein rotbraunes Prod. vom F. 84° unter Zers. Das Azid gibt in absol. Ä. mit HCl-Gas ein krystallisierendes Chlorhydrat. Wird vom direkten Sonnenlicht in dünner Schicht schnell violett, nach einiger Zeit intensiv schwarzblau gefärbt. In Ggw. von $\beta$-Naphthol ist die Färbung intensiver, in Ggw. von Salicylsäure oder Dimethylanilin dunkelgrün, mit Resorcin heller grün, in der Wärme intensiver. Bei Red. mit Sn u. HCl in der Kälte entsteht *p-Aminodiphenylamin*. — *Nitrosamin*, $C_{12}H_{10}ON_5$, aus A. gelbe Blättchen, F. 55°, oberhalb des F. Zers. Beim Erhitzen auf Pt-Blech Explosion. Gibt die Liebermannsche Rk. Mit $NH_2OH{\cdot}HCl$ in Eg. wird das Azid regeneriert. — *Äthylester der Phenylaminophenylmethyltriazolcarbonsäure*, $C_{18}H_{18}N_4O_2$ (I.), aus dem Azid mit Acetessigester

mit Na-Äthylat, aus A. Prismen, F. 170°. Durch Verseifung mit alkoh. KOH entsteht die entsprechende Säure $C_{16}H_{14}N_4O_2$ aus A. Krystalle, F. 208° (Zers.). In der Schmelze entsteht unter $CO_2$-Entw. das *Phenylaminophenylmethyltriazol*, $C_{15}H_{13}N_4$, Krystalle vom F. 123°. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **32**. I. 450—55. Florenz, Ist. di Studi Sup.) Ohle.

**E. Abderhalden** und **H. Sickel**, *Über die Spaltung von d,l-Tyrosin in die beiden optisch-aktiven Komponenten.* Zur opt. Spaltung von *d,l-Tyrosin* eignet sich außer der früher (Abderhalden, Sickel u. Ueda, S. 567) beschriebenen fraktionierten Verseifung des d,l-Tyrosinesters durch Pankreaslipasen auch die fraktionierte Krystallisation der Brucinsalze des Formyl-d,l-leucins aus W. Von d-Tyrosin wurde dabei 39% der theoret. Ausbeute erhalten. — *Formyl-d,l-Tyrosin.* Prismen mit 1 Mol. $H_2O$ aus 4 Vol. W. Zers. bei 182°. — *Formyl-d-tyrosin.* Das Brucinsalz aus 1 Mol. Säure u. 1 Mol. Brucin krystallisiert in 4- u. 6-kantigen Blättchen mit 5 Mol. $H_2O$. Zers. P. 145°. — *d-Tyrosin.* B. durch Hydrolyse des Formyl-d-tyrosins mit 10%ig. HCl. $[\alpha]_D^{28} = +8,7°$ in 21% HCl. Aus der Mutterlauge des Formyl-d-tyrosinsalzes konnte die l-Tyrosinverb. nicht völlig opt. rein erhalten werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. **131**. 277—80. 1923. Halle a. S., Univ.) Guggenheim.

**K. A. Taipale**, *Katalytische Hydrierung der Azine.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **56**. 954; C. **1923** I. 1569.) Die katalyt. Hydrierung bei Ggw. von Pd-Salzen wurde zuerst an Benzalazin erprobt, wobei mit ausgezeichneter Ausbeute *Dibenzylhydrazin* (F. 46—47°) entsteht. Das Reaktionsgemisch: 10 g Benzalazin, 150 ccm A., 2 ccm einer Lsg. von $Na_2PdCl_4$ = 0,011 g Pd. — Die Hydrierung von *Diisopropylidenazin* wird zweckmäßig ohne Lösungsm. mit Pt-Schwarz durchgeführt: 16 g Ketazin + 3 g Pt liefern 10,8 g *Diisopropylhydrazin* (*Hydrazoisopropan*), $C_6H_{16}N_2$, $Kp._{760}$ 125,5°, $Kp._{34}$ 63°, als die letzte Fraktion bei der Dest. der gebildeten Basen. Farblos; äther-ammoniakal. Geruch; stark alkal.; ätzt Korken u. Kautschuk; erzeugt einen Silberspiegel, reduziert die Fehlingsche Lsg.; mit $HNO_2$ u. $FeCl_3$ entsteht eine blauviolette Färbung; mit W. u. A. in allen Verhältnissen mischbar (Wärmeentw.); ll. in allen organ. Lösungsmm. $D.^{0}_{0}$ 0,8061, $D.^{20}_{0}$ 0,7899; $n_D^{20}$ = 1,41728, $n_\alpha^{20}$ = 1,41516, $n_\beta^{20}$ = 1,42379. Dichlorhydrat swl. in W., geht beim Umkrystallisieren in das Monochlorhydrat über, welches ll. in W. u. A. ist, wl. in Aceton, unl. in Ä.; F. ca. 195° (vgl. oben angeführte Abhandlung). Oxalat $4(C_6H_{16}N_2)\cdot 3(C_2O_4H_2)$, F. 192—192,5° (Zers.), unl. in Ä., swl. in A.; die Formel steht noch nicht fest. Pikrat, $C_6H_{16}N_2\cdot C_6H_3N_3O_7$: Nadeln aus Bzl., F. ca. 112°, ll. in W., A., Aceton, unl. in Ä. — Die zwei Imidowasserstoffe in der Verb. sind nicht gleich reaktionsfähig, was aus der B. von Monobenzoyl- (l. c.) u. von *Nitrosodiisopropylhydrazin*, $(CH_3)_2CH\cdot NH\cdot N(NO)\cdot CH(CH_3)_2$, folgt. Die letzte Verb. aus 8 g $C_6H_{16}N_2\cdot HCl$ + 3 g $NaNO_2$ in konz. wss. Lsg.; nach dem Reaktionsabschluß (B. von 2 Schichten) wird mit Eg. angesäuert u. über Nacht stehen gelassen; Neutralisieren mit Soda, Extrahieren mit Ä., $Kp._{14}$ 76°, $Kp._{19}$ 87°, $Kp._{36}$ 92°. Gelbliches, in W. fast unl. Öl; die wss. Lsg. färbt sich mit $FeCl_3$ blau, die alkoh. Lsg. grün, die äth. Lsg. rot u. darauf rotbraun. HCl verdrängt NO unter B. des Diisopropylhydrazins. Auf einem Ölbad wird eine alkal. Fl. (Kp. 70—72°) abdest., die mit HCl das *Dichlorhydrat des primären Isopropylhydrazins*, $C_3H_{12}N_2Cl_2$, gibt; bei einer wiederholten Dest. bildet sich das *Isopropylisopropylidenhydrazon.* — *1-2-Diisopropyl-4-phenylsemicarbazid*, $C_{13}H_{21}ON_3$, F. 82°, unl. in W., ll. in A. u. Ä. — *1-2-Diisopropyl-4-phenylthiosemicarbazid*, $C_{13}H_{21}N_3S$, F. 130°, unl. in W., l. in w. A. — *Isopropylisopropylidenhydrazon*, $C_6H_{14}N_2$, kann bei der Oxydation des $C_6H_{16}N_2\cdot HCl$ mittels $H_2O_2$, HgO oder $FeCl_3$, sowie auch bei der unvollständigen Red. des Ketazins gewonnen werden. $Kp._{747}$ 89°, $Kp._{762}$ 89,5°, $D.^{0}_{4}$ 0,7612—7595, $D.^{20}_{4}$ 0,7414—0,7399, $n_D^{20}$ = 1,38889—1,39052, $n_\alpha^{20}$ = 1,38660—1,38856, $n_\beta^{20}$ = 1,39424 bis 1,39639. Pikrat $C_6H_{14}N_2\cdot C_6H_3O_7N_3$, zers. sich bei 87—88°, auch sonst recht

unbeständige braune Krystalle; ll. in W., A., Aceton, wl. in Bzl., swl. in Ä. — *Isopropylhydrazin*, $(CH_3)_2CH \cdot NH \cdot NH_2$, aus dem vorhergehenden Körper unter Einw. von HCl in A., als Dichlorhydrat: hygroskop., ll. in A, wl. im mit HCl gesätt. A, wl in Ä. Monochlorhydrat aus dem vorigen bei 70° über Natronkalk, F. 122—123°, ll. in A., unl. in Ä. Reduziert energ. die Tollensche Silberlsg. u. die Fehlingsche Lsg., gibt mit $HNO_3$ u. $FeCl_3$ eine kirschrote Färbung. Saures Oxalat, $C_3H_{10}N_2 \cdot H_2C_2O_4$, mit äth. Lsg. der Säure dargestellt, F. 156° (Zers.), unl. in Ä., swl. in k. A., ll. in W. — *Dibenzoylisopropylhydrazin*, $C_3H_8N_2 \cdot (C_6H_5CO)_2$, in benzol. Lsg. bei Ggw. von wasserfreiem $Na_2CO_3$ aus dem Chlorhydrat u. $C_6H_5COCl$ im Überschuß dargestellt, F. 164,5—165° (aus A.). Dieselbe Verb. entsteht bei Einw. des $C_6H_5COCl$ auf $C_6H_{14}N_2$. *Isopropylsemicarbazid*, $C_4H_{11}ON_3$: aus Bzl. F. 121 bis 121,5°, ll. in W. u. A., in w. Chlf. u. w. Bzl. — *Isopropylamin*, $C_3H_9N$, entsteht als Nebenprod bei Red. des Ketazins. Chloroplatinat, $C_6H_{20}N_2PtCl_6$, zers. sich bei 214°, orangegelb. Oxalat, $C_5H_{11}O_4N_2$, aus A. F. 160—160,5°. — *Diisopropylamin* entsteht neben dem vorigen. Chlorhydrat ll. in W. u. A., auch im mit HCl gesätt. A., F. 216,5—217° (aus Aceton). Chloraureat, $C_6H_{14}NH \cdot HCl \cdot AuCl_3$: goldgelbe kub. Krystalle, die bei 164—165° zu einer tiefroten Fl. schmelzen. Oxalat: F. 168 bis 169° aus A. Pikrat aus den Komponenten in Bzl., F. 145—146°. Wl. in Bzl., Ä. u. Chlf. l. in A. u. Aceton, sll. in W. *Benzolsulfondiisopropylamid*, $C_6H_{15}N \cdot SO_2C_6H_5$, gelbe Prismen, F. 94—94,5° (aus wss. A.), unl. in W. u. Alkalien, ll. in Ä. u. Aceton. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **54**. 638—72. 1922/3. Petrograd, Univ.) BIKERMAN.

**M. Masriera**, *Additionsprodukte der Phosphinimine.* Die Arbeit schließt sich an diejenige von HAUSER (Dissertation, Zürich 1921, vgl. auch STAUDINGER u. HAUSER, Helv. chim. Acta **4**. 887; C. **1922**. I. 1368) an. Je stärker negativ die mit dem N verbundene Gruppe ist, um so schwächer bas. ist das substituierte Phosphinimin. So zeigt *Triphenylphosphinimin-2.4-dichlorphenylimin* keinerlei bas. Eigenschaft. Der Beweis für Formel I. gegenüber II. der Anlagerungsprodd. scheint dem Vf. für das von HAUSER untersuchte Prod. von $CH_3J$ nicht erbracht, da dann ein weiteres Mol. $CH_3J$ an die Doppelbindung müßte angelagert werden können, was aber selbst bei 200° nicht gelang. Um die Isomerie der bei der Hydrolyse entstehenden Zwischenprodd. (III. u. IV.), die sowohl von I. wie von II. abgeleitet I. $R_3P{=}NR_2X$ II. $R_3PX{-}NR_2$ III. $R_3P{=}NR_2OH$ IV. $R_3P(OH){-}NR_2$ werden können, aufzuklären, lagerte Vf. an *Triphenylphosphinphenylimin* Säurechloride an. Die Anlagerungsprodd. mit $CH_3 \cdot COCl$ u. $CH_3 \cdot COBr$ entstehen leicht als unl. Pulver in der äth. Lsg. des Phosphinimins, halten sich aber selbst bei absol Ausschluß von Feuchtigkeit nur wenige Tage. Mit W. hydrolysieren sie vollständig unter B. von Acetanilid u. Triphenylphosphinoxyd, ohne daß Zwischenprodd. gefaßt werden können. Ebenso verhalten sich die Prodd. mit $C_6H_5 \cdot COCl$ u. $C_6H_5 \cdot COBr$. Dagegen liefern Chloride von Sulfosäuren bessere Ergebnisse. Eingehender untersucht wurde die Einw. von *p-Toluolsulfurylchlorid.* Mit diesem entsteht in Bzl.-Lsg. ein an Luft anscheinend beständiges Additionsprod., das aber kein Erhitzen verträgt u. tatsächlich selbst im $P_2O_5$-Exsiccator unter Absorption von Feuchtigkeit sich in das beständige u. krystallisierbare OH-Deriv. verwandelt. In alkoh. Lsg. entstehen 2 Cl-freie Prodd. von der Zus. $(C_6H_5)_3P : NC_6H_5(OH) \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, F. 191 u. 115°, von denen der erste in alkoh. Lsg. Leitfähigkeit zeigt, der zweite nicht. Kryoskop. Bestst. der Mol.-Geww. ergeben für die Base vom F. 191° in Nitrobenzol fast das doppelte des theoret. Mol.-Gew., für die vom F. 115° in Bzl. keine Erniedrigung (kolloide Lsg.?). — Die *Verb. vom F. 191°*, unl. in A. + Ä., krystallisiert aus A., ferner l. in A., Chlf., Nitrobenzol, wl. in Ä., PAe. u. Bzl. — *Verb. vom F. 115°*, l. in A. + Ä., auch in Bzl. u. Ä. leichter l., entsteht im Gegensatze zur vorigen auch bei Hydrolyse des Prod., das aus *Triphenyl-*

*phosphin* u. *Toluolsulfonchloramin* erhalten wird. (Anales soc. espanola Fis. Quim. **21**. 418—35. 1923. Zürich, Techn. Hochsch.) Spiegel.

**Nils Zenzén**, *Krystallographische Untersuchung von p-Dimetho-(2,2)-propylbenzolsulfanilid und Trimethylbenzylsilican-p-sulfanilid, nebst einer Beantwortung der Frage, ob diese beiden Verbindungen Mischkrystalle bilden.* (Vgl. Bygdén, Journ. f. prakt. Ch. [2] **96**. 102. **100**. 15; C. **1918**. I. 422; **1920**. III. 44.) *Dimetho-(2,2)-propylbenzolsulfanilid*, $(CH_3)_3C \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NHC_6H_5$; monoklin-holoedr. Krystalle (aus A. oder $CH_3OH$); a : b : c = 0,6869 : 1 : 0,7536; $\beta$ = 113° 17′; opt. negativ mit normalsymm. Achsenlage; Brechungsexponenten in verd. Thouletscher Lsg. $\alpha_{Na}$ = 1,545, $\beta_{Na}$ etwa 1,590, $\gamma_{Na}$ = 1,628, $\gamma_{Na} - \alpha_{Na}$ = 0,083; Berechnung $\beta_{Na}$ = 1,597; Achsenwinkel $2V_{\alpha Na}$ = 73° 29′. — *Trimethylbenzylsilican-p-sulfanilid*, $(CH_3)_3Si \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NHC_6H_5$; monoklin-holoedr. Krystalle (aus A.); a : b : c = 0,6973 : 1 : 0,7698; $\beta$ = 113° 38′; opt. negativ mit normalsymm. Achsenlage; $\alpha_{Na}$ = 1,541, $\beta_{Na}$ = etwa 1,601, $\gamma_{Na}$ = 1,632, $\gamma_{Na} - \alpha_{Na}$ = 0,091; berechnet $\beta_{Na}$ = 1,607; Achsenwinkel $2V_{\alpha Na}$ = 61° 17,5′. — Die Differenz in den Werten der Achsenwinkel für die beiden reinen Sulfanilide beträgt 12°. Die Verschiedenheit der gemessenen Achsenwinkel für die reinen Krystalle u. für Mischungen zeigt, daß wirkliche Mischkrystalle entstanden sind. (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. **8**. Nr. 34. 10 Seiten. 1923.) Bloch.

**Walter G. Christiansen**, *N-Methyl-p-amino-o-chlorphenolsulfat, ein neuer photographischer Entwickler.* Vf. beschreibt die Darst. von *p-Amino-o-chlorphenolchlorhydrat* u. von *N-Methyl-p-amino-o-chlorphenolsulfat.* Sie haben vor Metol keine Vorzüge.

Experimentelles. *p-Nitro-o-chlorphenol.* Aus p-Nitrophenol mit HCl + $KClO_3$. Aus Essigsäure, F. 110°. — *p-Amino-o-chlorphenol.* Mit Hydrosulfit. Aus W. Nadeln, F. 150—151°. — *N-Methyl-p-amino-o-chlorphenolsulfat*, $(C_7H_8ONCl)_2 \cdot H_2SO_4 \cdot H_2O$. Aus dem Amin durch Behandlung mit Formalin u. Zn-Staub. Aus h. W. Nadeln. (Journ. Americ. Chem. Soc. **45**. 2192—94. 1953. Boston [Mass.].) Sonn.

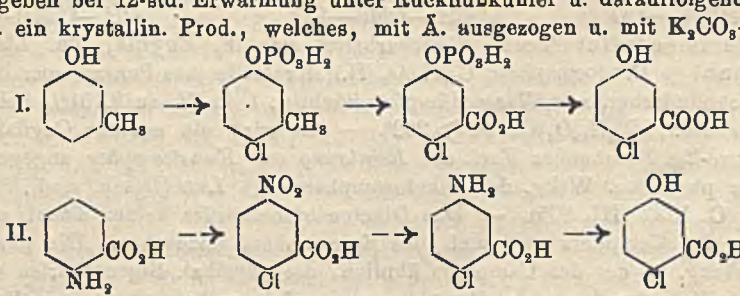
**A. Gutmann**, *Über ein merkwürdiges Verhalten organischer Schwefelverbindungen gegen tertiäres Natriumarsenit.* Verbb., welche statt O Schwefel enthalten (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 2818. **48**. 59; C. **1907**. II. 583; **1915**. I. 362) wirken auf zweierlei Art auf Arsenit ein: die einen geben ein oder mehrere Atome S direkt als solchen ab, unter Addition *Monosulfoxyarsenat*, $SAsO_3Na_3$, bildend. Ebenso verhalten sie sich gegenüber *KCN*, *Rhodanid*, KSCN, gebend. Andere zerfallen mit Arsenit in 2 Teile mit Hilfe von W., welches dabei in seine Bestandteile gespalten wird. Die H-Atome lagern sich an die Bruchstücke der betreffenden Verb. an u. der frei gewordene O an das Arsenit unter B. von Arsenat. Dagegen geben diese an KCN weder S noch O ab. Für die ersteren wird die Bindung dieses Schwefels in der Polysulfidform $\cdot \underset{\cdot\cdot}{S} \cdot$, für die anderen wird die dem Peroxyd analoge Persulfidform $\cdot S : S \cdot$ zur Diskussion gestellt.

Disulfide der Acyle u. Arsenit. *Dixanthogen*, in A., in Arsenitlsg. eingetragen, ergibt unter vorübergehender Dunkelgelbfärbung auskrystallisierendes Na-Monosulfoxyarsenat u. in Lsg. bleibendes thiokohlensaures Na. *Dixanthogenlsg.* mit wss. *KCN* u. KOH gibt *Rhodanid* u. *thiokohlensaures Na.* — Aus alkob. Lsgg. von *Diacetyldisulfid* scheidet sich beim Erkalten Na-Monosulfoxydarsenat aus, in Lsg. ist *thioessigsaures Na.* — *Diacetyldisulfid* gibt mit sd. KCN-Lsg. thioessigsaures Na u. *Rhodanid* KCNS. Hierher gehört auch *CuS*, welches an Arsenit S abgibt unter B. von Cuprosulfid. CuS gibt mit sd. KCN-Lsg. glatt Rhodanid u. $Cu_2S$, während $SnS_2$ an Arsenit bezw. Cyanid keinen S abgibt, ebensowenig reagierten Ultramarine. — Dixanthogendisulfid, Diacetyldisulfid u. CuS enthalten danach ein S-Atom in der Polysulfidform, $SnS_2$ u. Ultramarin nur zweiwertigen S in $H_2S$-Form.

Alphyl- u. Aryldisulfide u. Arsenit. Lsgg. von Diamyldisulfid, Diphenyldisulfid, Dithio-N-dimethylanilin u. Äthylphenyldisulfid oxydieren Arsenitlsg. glatt zu Arsenat, wobei sie selbst zum betreffenden Mercaptan reduziert werden. Disulfide reagieren nicht mit sd. alkal. KCN-Lsg. Dagegen gibt eine alkoh. Lsg. von *Methyltrisulfid* an Arsenitlsg. 1 S u. 1 O ab, wobei Methylmercaptan, Na-Monosulfoxyarsenat u. Arsenat entsteht. Methyltrisulfid bildet mit sd. KCN-Lsg. Mercaptan u. Rhodanid.

Rhodanverbb. Eine Lsg. von freiem *Rhodan* oxydiert Arsenit glatt zu Arsenat unter Entstehung von Rhodanid. Ebenso verhält sich eine Lsg. von *Phenylschwefelrhodanid*, wobei noch *Thiophenol* entsteht. Das *Schwefelrhodanür*, $[NC{\cdot}S{\cdot}S{\cdot}]_2$, gibt in Chlf. mit Arsenit Rhodanid, Arsenat u. Monosulfoxyarsenat. *Dirhodan* u. Phenylschwefelrhodanid enthalten somit 1 Persulfid-, u. Schwefelrhodanür auch noch zwei Polysulfid-Schwefelatome. *Cuprirhodanid*, mit $Na_3AsO_3$ erhitzt, ergibt zuerst eine grüne Ausscheidung, welche beim Kochen in $Cu_2O$ unter Entstehung von Arsenat übergeht. Auch in saurer Lsg. vermag Cuprirhodanid arsenige Säure zu Arsensäure zu oxydieren. Beim Kochen bildet sich weißes bis graues Cuprorhodanid, die Reaktionsfl. enthält Arsenat u. Rhodanid. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **56**. 2365—67. 1923. Weißenburg in Bayern.) BLOCH.

**W. I. Minajew** und **K. M. Ripper**, *Herstellungsmethoden der 3-Oxy-6 chlorbenzoesäure.* Zu den zwei bekannten von MAZZARRA (Gazz. chim. ital. **29**. I. 371; C. **99**. II. 478) angegebenen Methoden (aus $SO_3H^1{\cdot}C_6H_4^3{\cdot}CO_2H$ bezw. $CH_3O^1{\cdot}C_6H_4^3{\cdot}CH_3$) fügen Vff. noch zwei hinzu. I. Molekulare Mengen von *4-Chlor-m-kresol* + $POCl_3$ geben bei 12-std. Erwärmung unter Rückflußkühler u. darauffolgender Einw. von W. ein krystallin. Prod., welches, mit Ä. ausgezogen u. mit $K_2CO_3$-Lsg. be-

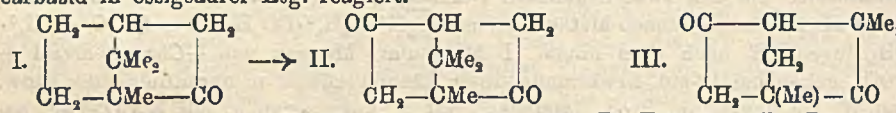



handelt ($CO_2$-Entw.), $(CH_3)ClC_6H_3OPO_3H_2$ liefert; es folgt die Oxydation mit 5%ig. $KMnO_4$ u. Verseifung mit HCl. II. Diazotierung der Anthranylsäure, Cl-Einführung nach GRAEBE, Nitrierung nach RUPE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **30**. 1099; C. **97**. II. 285), Red. mit Sn + HCl führen zu *m-Amino-o-chlorbenzoesäure*, F. 185—186°. Die Diazotierung derselben wird in HCl-haltigem Medium vorgenommen; beim Kochen der Diazoverb. entsteht, außer einem roten Harze, die gesuchte Säure. F. 168—170°, Ausbeute 10%. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **54**. 673—79. 1922/23.) BIKERMAN.

**F. Mauthner**, *Die Synthese der Depside der Isoferulasäure.* Isoferulasäure wurde in alkal. Lsg. mit Chlorkohlensäuremethylester in *Carbomethoxyisoferulasäure*, $C_{12}H_{12}O_6$, aus verd. Aceton, F. 223—224° (Zers.) überführt, diese in $OPCl_3$ mit $PCl_5$ in *Carbomethoxyisoferuloylchlorid*, $C_{12}H_{11}O_5Cl$, Nadeln, F. 84°, verwandelt; daraus wurde durch Kuppelung mit einer alkal. Lsg. von p-Oxybenzoesäure die *Carbomethoxyisoferuloyl-p-oxybenzoesäure*, $C_{19}H_{16}O_8$, aus Aceton, F. 206—207°, ll. in A., erhalten, welche in Pyridin bei vorsichtiger Verseifung mit Ammoniak die *Isoferuloyl-p-oxybenzoesäure*, $C_{17}H_{14}O_6$, aus Aceton, F. 217—218°, ll. in A., lieferte. — *Carbomethoxyisoferuloyl-m-oxybenzoesäure*, $C_{19}H_{16}O_8$; Krystalle (aus verd. Aceton); F. 203—204°. — *Isoferuloyl-m-oxybenzoesäure*, $C_{17}H_{14}O_6$; Krystalle (aus Aceton); F. 191 bis 192°. (Journ. f. prakt. Ch. **106**. 333—35. 1923. Budapest, Univ.) BLOCH.

**P. P. Budnikow** und **E. A. Schilow**, *Über die Einwirkung von Schwefel und von Schwefelverbindungen auf Terpene.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **54.** 685—93. 1922/23. — C. **1923.** I. 425.) Bikerman.

**J. Bredt**, *Über die Bildung von Diketocamphan (Ketocampher) und von Diketofenchan (Ketofenchon) bei der Oxydation des Camphers bezw. des Fenchons mit Chromsäure.* Bei der *Oxydation des Japancamphers* (I.) mit Chromsäure in Eg.-Lsg. gelingt es, bei Einhaltung besonderer Versuchsbedingungen zu *Diketocamphan* (II.) (vgl. Bredt u. Goeb, Journ. f. prakt. Ch. [2] **101.** 273; C. **1921.** III. 471) zu gelangen. Die Oxydation des inaktiven synthet. Camphers lieferte gleichfalls ein *p-Diketocamphan* mit dem F. 210°. — Auch aus *Fenchon* gelingt es, durch Oxydation mit $CrO_3$ in Eg. ein Prod. mit vollständig intaktem Fenchonskelett rein darzustellen, das *p-Ketofenchon* (III.). Dieses ist durchaus einheitlich, trotz der Möglichkeit der B. dreier Isomeren, je nachdem welche der drei Methylengruppen zu Carbonyl oxydiert wird. Die Bromierung des Ketocamphers u. des Ketofenchons liefert den Beweis, daß für letzteres die Formel III. zutrifft. — Die neu eingetretene Carbonylgruppe im Fenchon wird durch Gewinnung eines Monophenylhydrazons u. Monosemicarbazons charakterisiert. Die Monoverbb. entstehen aus dem Grunde, weil nur die in Epistellung neu eingetretene Carbonylgruppe (ebenso wie die des Epicamphers), nicht aber die ursprüngliche Fenchongruppe mit Semicarbazid in essigsaurer Lsg. reagiert.



Experimenteller Teil. (Mitbearbeitet von **P. Engels**, **Th. Lieser** u. **H. Germar.**) *p-Diketocamphan*, $C_{10}H_{14}O_2$ (II.); Krystalle (aus Pentan vom Kp. 35°); F. 210°; sublimierbar, mit Wasserdämpfen flüchtig; l. in W. zu 2,191% bei 18°. — Disemicarbazon, $C_{12}H_{20}O_2N_8$; F. $>$262°. — Es wird ein auf der Oxydation mit Chromsäure-Eg. beruhendes Verf. der *Reinigung von Kunstcampher* angegeben. — Über die physiolog. Wrkg. des Diketocamphans vgl. Leo (Dtsch. med. Wchschr. **48.** 377; C. **1922.** III. 895). — Das Diketocamphan wäre seiner Konst. nach als ein Deriv. des Camphers wie auch des Epicamphers anzusehen. Die pharmakodynam. Wrkg. ist der des Camphers ähnlich, die physikal. Eigenschaften weichen aber wesentlich von denen des Camphers u. des Epicamphers ab. — *p-Ketofenchon*, $C_{10}H_{14}O_2$ (III.); Nadeln (aus h. W.) von lactonartigem Geruch (bes. beim nicht chem. reinen Prod.); F. 42,5—43°; $Kp._{10,5}$ 108°; sll. in A., Ä., Chlf. u. Essigsäure, ll. in Fenchon; mit Wasserdämpfen erheblich flüchtig; haftet (wie Campher) am Glas u. bildet in W. leicht übersätt. Lsgg.; $[\alpha]_D^{15,5}$ (0,2908 g in 10,1138 g Bzl.) = +75,18°; $[\alpha]_D^{24}$ (0,1375 g in 6,2077 g Bzl) = +75,78°. — Monophenylhydrazon, $C_{16}H_{20}ON_2$; Nadeln (aus A.); F. 149—150° (Zers.). — Monosemicarbazon, $C_{11}H_{17}O_2N_3$; Nädelchen (aus A.); F. 222—223°. — Auch aus *Camphenilon* entsteht unter den gleichen Oxydationsbedingungen ein *Diketon* als weißer in Schüppchen krystallisierender Stoff vom F. 64°, der ll. in W. u. mit Wasserdämpfen flüchtig ist. (Journ. f. prakt. Ch. **106.** 336—47. 1923. Aachen, Techn. Hochschule.) Bloch.

**Léon Palfray**, *Beitrag zum Studium der Reduktionsprodukte einiger vom Campher abgeleiteter Säuren.* I. *Herstellung und Reduktion der Cyancampholsäureester.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **172.** 980; C. **1921.** III. 472.) Der zur Herst. des Cyancamphers nach Haller (C. r. d. l'Acad. des sciences **87.** 843) erforderliche *Natriumcampher* wird besser als durch Na durch $NaNH_2$ (vgl. Brühl, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36.** 1306; C. **1903.** I. 1224) hergestellt, wobei H als $NH_3$ entweicht u. die B. von Borneol vermieden wird. Vor Einführung des CNCl ist dann das $NH_2$ durch starken Strom indifferenten Gases, $N_2$ oder $H_2$, zu entfernen.

Als Lösungsm. dient der höheren Temp. wegen besser Toluol als Bzl. Um Verstopfung des CNCl-Einleitungsrohres zu vermeiden, dient mechan. Rühren. Durch diese Maßnahmen konnte die Ausbeute an Cyancampher, bezogen auf CNCl, auf ca. 90% gesteigert werden. — Die Cyancampholsäureester der Kresole wurden nach HALLER bezw. MINGUIN (C. r. d. l'Acad. des sciences **112**. 50. 101) durch direkte Einw. der Kresole auf Cyancampher in Ggw. von Na hergestellt oder aus Cyancampholsäurechlorid u. den Na-Kresylaten (das Chlorid liefert mit absol. A. direkt den *Cyancampholsäureäthylester* in sehr guter Ausbeute). Das Chlorid entsteht aus der Säure in üblicher Weise durch $SOCl_2$, die Säure wurde teils als Nebenprod. bei der Darst. der Kresolderivv. (vgl. MINGUIN, l. c.) gewonnen, teils durch Einw. von alkoh. KOH auf Cyancampher nach MINGUIN (Ann. de Chimie [6] **30**. 552), wobei aber, wenn kurze Zeit erhitzt wurde, die Ausbeute sehr schlecht war, bei höherer Temp. zugleich *Homocamphersäure* entstand. — Sowohl die Kresylester, als der Äthylester der Cyancampholsäure geben bei Red. mit Na u. A. *α-Aminohomocampholalkohol*, $C_8H_{14}(CH_2OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$. Zur Erzielung guter Ausbeute muß zuletzt im Ölbade auf 150—160° erhitzt werden.

*Cyancampholsäure-o-kresylester*, $C_{18}H_{25}O_2N$, Schuppen (aus Ä. + Lg. oder absol. A.), F. 44—45°, Kp.$_{14}$ 247° (korr.), $[\alpha]_D^{12}$ = +21° 35′ (in absol. A., c = 8,954), sll. in organ. Mitteln. — *Cyancampholsäure-m-kresylester*, Krystalle (aus Ä.), F. 104—105°, Kp$_{18}$ 248—249°. Bei einer zweiten Darst. konnte die zähe Fl. selbst in Jahren nicht zur Krystallisation gebracht werden, $[\alpha]_D^{21}$ = +26° 12′ (in absol. A., c = 9,925) bezw. 26° 6′ (in Bzl., c = 10,47) (vielleicht opt. Isomeres der Krystalle, deren $[\alpha]$ aus Materialmangel nicht bestimmt war). — *Cyancampholsäure-p-kresylester*, Krystalle, F. 119—120°, Kp.$_{20}$ 254° (korr.), $[\alpha]_D^{20}$ = +17° 32′ (in Bzl., c = 5,7), swl. in Ä. u. absol. A., ll. in h. Bzl., gibt mit 20%ig. NaOH unl. Verb. — *α-Aminohomocampholalkohol*, $C_{11}H_{23}ON$, campherähnliche krystallin. M., F. 76—77°, Kp.$_{18}$ 164,5 bis 165,5° (korr. [die frühere Angabe ist zu berichtigen]), $[\alpha]_D^{15}$ = +78° 52′ (in absol. A., c = 5,029), sll. in Ä., A., Bzl. Chlorhydrat, F. 204—206° (Zers.), sll. Mit Phenylisocyanat entsteht das *Phenylharnstoffurethanderiv.* (nebenst. Formel), das nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. — *Cyancampholsäureamid*, $C_{11}H_{18}ON_2$, Krystalle (aus absol. A.), F. 174.5 bis 175°, $[\alpha]_D^{16}$ = +85° 38′ (in absol. A., c = 1,051), swl. in Ä.

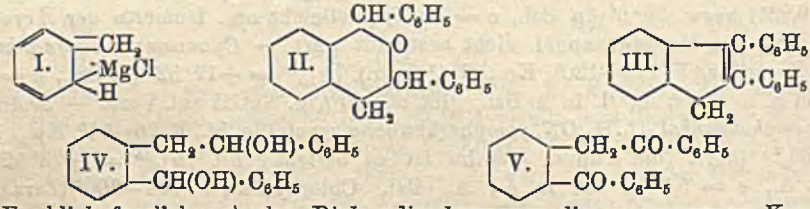
$$C_8H_{14}<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5\\ CH_2O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5\end{matrix}$$

II. *Herstellung und Reduktion der Homocamphersäureester.* Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences vgl. C. **1922**. III. 546. Nachzutragen ist folgendes: *α-Homocamphersäureäthylester*, $C_8H_{14}(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2C_2H_5$, hat F. 56—56,5°, $[\alpha]_D^{17}$ = 55° 47′ (in absol. A., c = 4,183). — *Homocamphersäurediäthylester*, Kp.$_{17}$ 175°. — *α-Methylolcampholsäure* (l. c.) liefert bei Dest. unter 22 mm Druck kein Lacton. — *Homocamphersäure-β-phenylester*, $C_{17}H_{22}O_4$, aus dem *α*-Äthyl-*β*-phenylester durch partielle Verseifung, feine Nadeln (aus A.), F. 152—153°, $[\alpha]_D^{18}$ = +24° 50′ (in absol. A., c = 2,685), wl. in Ä. Scheint bei Red. mit Na bei 150° u. a. die gesuchte *β*-Alkoholsäure zu geben (F. 71°), die ebensowenig wie die isomere Lacton liefert.

III. *Diester, von Camphocarbonsäureestern abgeleitet.* Dem früheren Ref. (HALLER u. PALFRAY, C. r. d. l'Acad. des sciences **176**. 1193; C. **1923**. III. 1360) ist folgendes nachzutragen: *Camphocarbonsäurebenzylester*, $C_{18}H_{22}O_3$, aus Camphocarbonylchlorid u. $C_6H_5\cdot CH_2OH$ in Ggw. von Pyridin, Krystalle (aus Ä. + Lg.), F. 52—53°, Kp.$_{12}$ 223° (korr.), $[\alpha]_D^{15}$ = 58° 14′ (in absol. A., c = 1,66). — Die vollständige Verseifung zu Camphoessigsäure mit HCl bei 180—190° gelingt auch beim *Camphomethansäure-1-äthansäureäthylester-1.* (F. 117—118°, $[\alpha]_D^{15}$ = +66° 12′ [in absol. A., c = 2,54]). — Die Red. der Diester mit Na bei 150° verläuft sehr kompliziert. Die dabei außer *Borneol* auftretenden Verbb. bedürfen noch näherer

Unters. — Refraktometr. Unterss. lassen den Dimethyl- u. Diäthylester als Gemische von Ketoform (vorwiegend) u. Enolform erscheinen. (Ann. de Chimie [9] **20.** 297—385. 1923. Paris, Sorbonne.) Spiegel.

A. Garcia Banús und L. Medrano, *Untersuchungen über die organischen Magnesiumderivate.* III. (II. vgl. Banús u. Vila, Anales soc. espanola Fis. Quim. **19.** 326 [1921].) Es war früher vermutet worden, daß Benzylmagnesiumchlorid unter gewissen Bedingungen in der tautomeren Form (I.) reagieren kann, da es sich mit 2 Mol. Benzaldehyd kondensiert, daß es aber mit Benzil nicht reagiert u. mit Anisaldehyd nur n. Reaktionsprodd. entstanden. Bei dieser Rk. wurden inzwischen neue, noch näher zu untersuchende Prodd. gefunden, u. die dabei auftretenden nicht krystallisierbaren Harze gaben bei Oxydation mit $CrO_3$ Phthalsäure, so daß doch auch hier auf das Auftreten von o-Substitutionsprodd. geschlossen werden muß. Wenn die Formel I. möglich ist, sollten die gleichen Prodd. wie aus Benzylmagnesiumchlorid auch aus o-Toluyl-MgCl entstehen. o-Chlortoluol reagiert nicht mit Mg, u. das entsprechende Jodid u. Bromid liefern mit Benzaldehyd nur das n. Prod. o-Tolylphenylcarbinol (vgl. auch Tschitschibabin, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **41.** 1116; C. **1910.** I. 32). Es wurde nun an die Möglichkeit gedacht, daß der Gehalt des käuflichen Benzaldehyds an o-Chlorbenzaldehyd die Ursache der abnormen Erscheinung sein könnte, aber abgesehen davon, daß die Mengen des erhaltenen Diphenylisochromanons nicht damit in Einklang standen, wurde dieses auch in noch besserer Ausbeute mit reinstem, Cl-freiem Aldehyd gewonnen.




Es blieb fraglich, ob das *Diphenylisochromanon* die angenommene Konst. II. habe. Die Funktion des O wurde eingehend untersucht. Mit Na in Bzn. (Kp. 100 bis 120°), mit $SOCl_2$, mit $(C_2H_3O)_2O$ in Ggw. von Pyridin, mit $CH_3MgJ$ trat keine Rk. ein, Erhitzen mit 1 : 1 verd. $H_2SO_4$ gab keine Abspaltung von W., Oxydation mit der für Umwandlung des etwaigen OH in CO berechneten Menge $CrO_3$ ließ die Hauptmenge unverändert u. gab ein Gemisch von Benzoesäure u. o-Benzoylbenzoesäure, so daß nach allem die Existenz eines OH ausgeschlossen werden kann. Bei Verss. zum direkten Nachweis der O-Brücke wurde die Einw. von gesätt., mit $(C_2H_3O)_2O$ verd. HCl bei 0° untersucht u. hierbei *Diphenylinden* (III.) erhalten. Schließlich wurde die Acetylierung nach Fernandez u. Torres (Anales soc. espanola Fis. Quim. **21.** 22; C. **1923.** III. 1261) vorgenommen, die zur B. von wenigstens 2 Verbb. führte, einer *Verb.* $C_{28}H_{22}O_3$ (?) vom F. 114—115°, die ebenso wie ihr Verseifungsprod. wie Diphenylisochromanon grüne Halochromie mit konz. $H_2SO_4$ zeigte, obwohl das Verseifungsprod. vom Isochromanon verschieden ist, u. eine Verb. vom F. 174—175°. Durch besondere Verss. wird gezeigt, daß die B. des „Diphenylisochromanons" nicht nach dem von Marshall (Journ. Chem. Soc. London **105.** 527. **107.** 509; C. **1914.** I. 1749. **1915.** II. 273) gegebenen Schema erfolgt. Mit großem Überschuß von Benzaldehyd entstehen bei niederer Temp. Toluylenhydrat, das etwas Diphenylisochromanon enthält, in der Wärme Stilben, Dibenzoylphenylmethan u. die beiden Benzaldesoxybenzoine. Setzte man Toluylenhydrat mit $CH_3MgJ$ um u. ließ auf das Prod. einen großen Überschuß Benzaldehyd einwirken, so entstand ein Gemisch, in dem kein Diphenylisochromanon nachweisbar war, wohl aber Desoxybenzoin, eine Verb., deren Eigenschaften mit den von Marshall dem Dibenzoylphenylmethan zugeschriebenen übereinstimmen, die Benzal-

desoxybenzoine u. Benzyldesoxybenzoin. — Vff. nehmen an, daß das Diphenylisochromanon sich aus dem Glykol IV. bildet, das sich bei Erhitzen mit überschüssigem Benzaldehyd in das Diketon V., ein Isomeres des Dibenzoylphenylmethans, umwandeln kann. Dieses kann natürlich mit Phenylhydrazin kein Pyrazol liefern, was aber Vff. entgegen MARSHALL auch bei Dibenzoylphenylmethan aus Benzoesäure u. Benzil nicht feststellen konnten. — *Diphenylhydrindon*, das im Verlaufe des Prozesses entstehen könnte, ist vom Diphenylisochromanon völlig verschieden. Es hat, durch katalyt. Hydrierung von Diphenylindon erhalten, F. 129—130°, gibt kein Oxim u. mit $H_2SO_4$ keine Halochromie.

*Diphenylhydrazon des Dibenzoylphenylmethans*, $C_{33}H_{28}N_4$, F. 215°. — *Diphenylinden*, $C_{21}H_{16}$ (III), Nadeln, F. 108°, Kp.$_{12}$ 235—240°, l. in PAe., Ä., Bzl., wl. in k. A., gibt mit $Na_2Cr_2O_7$ Benzoesäure u. o-Benzoylbenzoesäure. — *Monobromdiphenylinden*, $C_{21}H_{15}Br$, F. 159—160°. — *Diphenylindonoxim*, aus dem Inden durch Amylnitrit, pomeranzenfarbige Blättchen (aus Xylol), F. über 245°, mit $H_2SO_4$ intensiv carminrote Färbung. (Anales soc. espanola Fis. Quim. **21**. 436—63. 1923. Barcelona, Fac. de Ciencias.) SPIEGEL.

**Robert Kremann** und **Karl Dietrich**, *Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte.* 42. Mitteilung. *Die binären Systeme von Succinimid mit Phenolen.* (41. vgl. Monatshefte f. Chemie **44**. 65; C. **1923**. III. 1643.) *Succinimid* reagiert mit *ein- u. mehrwertigen Phenolen* im Schmelzfluß nur unter B. von äquimolekularen Verbb. Nur bei gewissen *Dioxynaphtholen* (1,4 u. 1,6) betätigen sich die Restfelder beider OH-Gruppen unter B. einer Verb.: 2-Succinimid-1-dioxynaphthalin. *α*-Naphthol bildet mit Succinimid keine Verb. Die Einführung einer $NO_2$-Gruppe in die phenol. Komponente drückt die Verbindungsfähigkeit herab.

Versuche. Im System *Phenol-Succinimid* liegt ein Eutekticum bei 27° mit 14% Imid u. ein Knickpunkt bei 59° mit 50% Imid. Die Verlängerung dieser zweiten Schmelzlinie führt bei der Extrapolation zu einem der monomolekularen Verb. entsprechenden Maximum. Mit *β-Naphthol* bildet Succinimid eine Verb. vom F. 85,5°, deren Eutektica mit den beiden Komponenten bei 72,5° u. 35% u. 85,5° u. 53% Imid liegen. Mit *α-Naphthol*: Eutekticum bei 57° mit 29% Imid. Succinimid bildet mit *Brenzcatechin* Verb. vom F. 84°, Eutektica bei 73° mit 32% u. 77° mit 63% Imid. Mit *Resorcin* Verb. vom F. 122°, Eutektica bei 98° mit 18% u. bei 95,8° mit 79% Imid; mit *Hydrochinon* Verb. vom F. 139°, Eutektica bei 135° mit 36% u. 107° mit 77% Imid; mit *Pyrogallol* Verb. vom F. 128°, Eutektica bei 104° mit 13% u. 95° mit 74% Imid; mit *1,4-Dioxynaphthalin* Verb. 2-Succinimid-1-dioxynaphthalin, F. 135,5°, Eutektica bei 126° mit 4[illegible]% u. 114° mit 86% Imid; mit *2,3-Dioxynaphthalin* äquimolare Verb. vom F. 149,5°, Eutektica bei 140° mit 24% u. 108,5° mit 86% Imid; mit *1,6-Dioxynaphthalin* äquimolare Verb. vom F. 127°, Eutektica bei 107° mit 19% u. 87,5° mit 80% Imid; mit *2,6-Dioxynaphthalin* nur ein Eutekticum bei 116,5° mit 94% Imid, Umwandlungspunkt bei 140° mit 60% Imid, Extrapolation des mittleren Kurvenastes führt zu einer Verb.: 2-Succinimid-1-dioxynaphthalin vom F. ca. 140°; mit *o-Nitrophenol* Eutekticum bei 42,5° mit 6% Imid; mit *m-Nitrophenol* Eutekticum bei 35° u. 37% Imid; mit *1,2,4-Dinitrophenol* Eutekticum bei 85° u. 31% Imid; mit *Pikrinsäure* Eutekticum bei 79° u. 35,5% Imid; mit *p-Nitrophenol* 1 Eutekticum bei 58,5° mit 33% Imid u. 1 Umwandlungspunkt bei 61° mit 45% Imid. Die Extrapolation der mittleren flachen Schmelzlinie läßt auf eine äquimolare Verb. schließen. (Monatshefte f. Chemie **44**. 151—62. 1923. Graz, Univ.) OHLE.

**Robert Kremann** und **Karl Pogantsch**, *Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte.* 43. Mitteilung. *Die binären Systeme von m-Oxybenzaldehyd mit Phenolen und Nitrokörpern.* (42. vgl. vorst. Ref.).

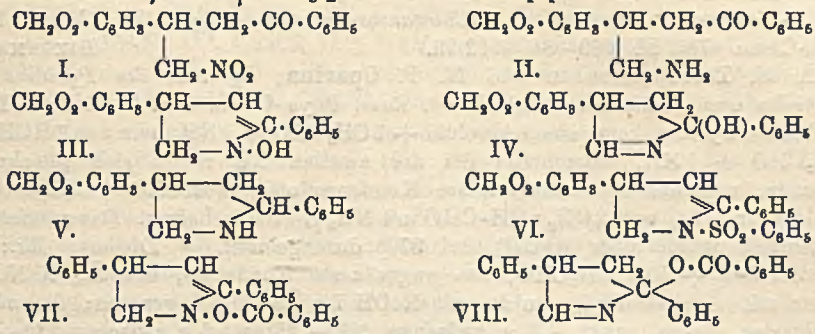
Die Einführung der OH-Gruppe scheint die Verbindungsfähigkeit des Benzaldheyds aufzuheben. Die Einführung von $NO_2$-Gruppen in die phenol. Komponente erhöht die Bildungstendenz von Mol.-Verbb., die jedoch im Schmelzfluß so weitgehend dissoziiert sind, daß das ihrer primären Abscheidung entsprechende Stück des Zustandsdiagrammes prakt. eine Horizontale darstellt. Die Nitrogruppen wirken durch Änderung des polaren Charakters der Phenole in negativer Richtung.

Versuche. In den Systemen von *m-Oxybenzaldehyd* mit *Phenol* liegt das Eutekticum bei 22° u. 26% Aldehyd. Mit *α-Naphthol* bei 61,5° u. 40% Aldehyd; mit *β-Naphthol* bei 74° u. 55% Aldehyd; mit *Brenzcatechin* bei 61° u 52,5% Aldehyd; mit *Resorcin* bei 59° u. 49% Aldehyd; mit *Hydrochinon* bei 88° u. 73% Aldehyd; mit *Pyrogallol* bei 69° u. 59% Aldehyd; mit *o-Nitrophenol* bei 41° u. 9% Aldehyd; mit *p-Nitrophenol* bei 65 8° u. 49% Aldehyd. In den Systemen mit *1,2,4-Dinitrophenol* bezw. *Pikrinsäure* liegt der mittlere Teil des Zustandsdiagramms im 1. Fall zwischen 78 u. 78,5° u. 37—57% Aldehyd, im 2. Falle zwischen 89 u. 88° u. 27—74% Aldehyd. In den Systemen von m-Oxybenzaldehyd mit *m-Dinitrobenzol* liegt das Eutekticum bei 63° u. 34%; mit *o-Dinitrobenzol* bei 84° u. 57%; mit *p-Dinitrobenzol* bei 91° u. 80%; mit *1,2,4-Dinitrotoluol* bei 55° u. 24%; mit *Trinitrotoluol* bei 65,5° u. 20%; mit *Benzoesäure* bei 83° u. 68%; mit *Salicylsäure* bei 90° u. 80% Aldehyd. (Monatshefte f. Chemie **44**. 163—73. 1923. Graz, Univ.) Ohle.

**Robert Kremann** und **Karl Dietrich**, *Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte.* 44. Mitteilung. *Die binären Zustandsdiagramme von Fenchon mit Phenolen.* (43. vgl. vorst. Ref.) Die Schmelzlinien der Systeme von *Fenchon* mit *α-Naphthol* bezw. *β-Naphthol* ließen sich vollständig aufnehmen. Sie bestehen aus 3 Ästen, woraus auf die B. einer Verb. der Komponenten im äquimolaren Verhältnis zu schließen ist. *Verb. mit α-Naphthol* F. 60,5°, Eutektica bei 55° mit 38% Fenchon u. 1° mit 98% Fenchon. Der mittlere Ast im System mit *β*-Naphthol besitzt kein Maximum, der Umwandlungspunkt liegt bei 23° mit 56% Fenchon, Eutekticum bei 10° u. 81% Fenchon. In den Systemen mit *Phenol*, *Brenzcatechin*, *Resorcin*, *Hydrochinon*, *Pyrogallol*, *p-* u. *o-Nitrophenol* lassen sich die Schmelzlinien nicht vollständig aufnehmen, da in gewissen Mischungsbereichen die hochviscösen Schmelzen nicht zur Krystallisation zu bringen sind. Diese Lücken liegen im System Fenchon mit Phenol bei 45—90%, mit Brenzcatechin bei 60—90%, mit Resorcin bei 55—80%, bei o-Nitrophenol bei 70—85%, bei p-Nitrophenol bei 65—85% Fenchon. Diese Erscheinung läßt ebenfalls darauf schließen, daß sich Verbb. der beiden Komponenten bilden, die aber mangels an geeigneten Keimen oder infolge zu geringer Krystallisationsgeschwindigkeit nicht zur Abscheidung gelangen. Die Verbindungsfähigkeit von Phenolen mit Fenchon bleibt also auch bei Einführung einer $NO_2$-Gruppe in das Phenol erhalten. Bei Einführung von mehr als einer Nitrogruppe dagegen wird sie aufgehoben, u. man erhält daher mit *1,2,4-Dinitrophenol* oder *Pikrinsäure* wieder vollständige Zustandsdiagramme mit einem einfachen Eutekticum, u. zwar bei 2° u. 6% Dinitrophenol, bezw. 0° u. 10% Pikrinsäure. (Monatshefte f. Chemie **44**. 175—81. 1923. Graz, Univ.) Ohle.

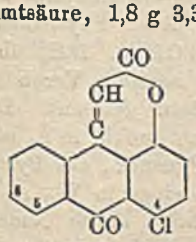
**E. P. Kohler** und **N. L. Drake**, *Die katalytische Reduktion von Nitroverbindungen.* II. *γ-Nitroketone.* (I. vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **45**. 1281; C. 1923. III. 618) Bei der katalyt. Red. von *γ*-Nitroketonen in $CH_3OH$ bei Ggw. von Pt wurden je nach den Bedingungen verschiedene Prodd. u. in verschiedener Menge erhalten. Als z. B. beim Vers. mit *Keton* (I.) die Red. abgebrochen wurde, nachdem 2 Moll. $H_2$ absorbiert waren, enthielt die Lsg. neben unverändertem Keton das *Aminoketon* (II.), ein *Oxypyrrolin* (III. oder IV.) und das *Pyrrolidin* (V.). Nach Vff. sind die Reduktionsprodd. II., III. oder IV. u. V. auf verschiedenen Wegen

entstanden. — Das *γ-Nitro-β-phenylpentanon* liefert nur wenig Pyrrolidinderiv., während es beim *γ-Nitro-β-methylpentanon* das Hauptprod. bildet.



Experimentelles. *γ-Nitro-β-phenylpentanon*, $C_{11}H_{13}ON$. Aus Benzalaceton u. Na-Nitromethan. Aus $CH_3ON$ Nadeln, F. 99—100°. Mäßig l. in k. Ä. u. $CH_3OH$. — *2-Methyl-4-phenylpyrrolidin*, $C_{11}H_{15}N$. Farbloses Öl, Kp.$_{10}$ 112°. Färbt sich an der Luft allmählich gelb. Außerordentlich stark hygroskopisch. — *Benzoylderiv.*, $C_{18}H_{19}ON$. Aus Ä. + PAe. Prismen, F. 82—83°. Ll. in Ä. u. A., wl. in Lg. — *1,2-Dimethyl-4-phenylpyrrolidinhydrobromid*, $C_{12}H_{17}NHBr$. Mit Dimethylsulfat. Aus $CH_3OH$ + Ä. Nadeln, F. 144—146° (Zers.). — *β-(3,4-Methylendioxyphenyl)-γ-nitrobutyrophenon*, $C_{17}H_{15}O_5N$ (I.). Aus $CH_3OH$ Nadeln, F. 95—96°. — *β-(3,4-Methylendioxyphenyl)-γ-aminobutyrophenon*, $C_{17}H_{17}O_3N$ (II.). Aus $CH_3OH$ Nadeln oder Tafeln, F. 129—130°. Ll. in Chlf. u. Aceton, mäßig ll. in $CH_3OH$ u. Ä., wl. in Lg. — *2-Phenyl-4-(3,4-methylendioxyphenyl)-pyrrolylphenylsulfon*, $C_{23}H_{19}O_4NS$ (VI.). Aus Chlf. + PAe. Tafeln, die bei 220° sich zu bräunen beginnen u. bei 225—227° (Zers.) schm. Wl. in Ä., leichter l. in $CH_3OH$, ll. in Chlf. — *1-Oxy-2-phenyl-4-(3,4-methylendioxyphenyl)-pyrrolin*, $C_{17}H_{15}O_3N$ (III.). Aus $CH_3OH$ oder Ä. Nadeln, F. 144—145°. Mäßig l. in A., Ä. u. Bzl. Red. nicht $KMnO_4$ in Aceton. — *2-Phenyl-4-(3,4-methylendioxyphenyl)-pyrrolidinchlorhydrat*, $C_{17}H_{17}O_2NHCl$ (vgl. IV.). Aus der gummiartigen M. der Mutterlauge von III. mit $CH_3OH$ + HCl. Aus A. + Ä. Nadeln, F. etwa 208° (Zers.). — *β-Phenyl-γ-nitrobutyrophenon* lieferte bei der Red. nur ölige Prodd. — *2,4-Diphenylpyrrolylbenzoat*, $C_{23}H_{19}O_2N$ (VII oder VIII.). Aus $CH_3OH$ Nadeln, F. 179—180°. — *2,4-Diphenylpyrrolidinchlorhydrat*, $C_{16}H_{17}NCl$. Aus trockenem $CH_3OH$ + Ä. Nadeln, F. 171—172°. — *Oxalat*, $C_{34}H_{35}O_4N_2$ (Journ. Americ. Chem. Soc. **45**. 2144—50. 1923. Cambridge [Mass.].) Sonn.

**W. I. Minajew**, *Chlor- und Aminoanthracumarin*. Mit **K. M. Ripper** hat Vf. das *4-Chloranthracumarin*, $C_{16}H_7O_3Cl$ (Formel nebenstehend), synthetisiert aus 1,5 g Zimtsäure, 1,8 g 3,3-Dioxy-6-chlorbenzoesäure, 15 ccm $H_2SO_4$ (D. 1,83) u. 3 ccm 18%ig. Oleum bei 12-std. Erwärmung auf 45°, Verd. mit W., Kochen, Auswaschen des beim Abkühlen sich abscheidenden Nd. mit verd. $NH_3$, Auskrystallisieren aus Eg. oder $C_6H_5NO_2$. Goldgelber Filz, F. 274°, sublimiert. Ausbeute 14—33%. — Mit **S. N. Ignatiew** wurden dargestellt: 1. *5-Aminoanthracumarin*, $C_{16}H_9O_3N$, aus 3,2 g m-Aminozimtsäure, 2,8 g m-Oxybenzoesäure, 40 g $H_2SO_4$, 15 g 18%ig. Oleum; 2 Stdn. bei 60°, 1 Stde. bei 70°; nach dem Eingießen ins k. W. entsteht ein Nd., welcher sich bei Neutralisation mit $NH_3$ löst, beim Erkalten wieder ausfällt. Silbermatte Krystalle, l. in h. W., h. Eg., wl. in $H_2SO_4$ u. Alkalien. Sintern bei 285°, Braunwerden bei 292°, Zers. bei 300°. 2. *5-Chloranthracumarin*, $C_{16}H_7O_3Cl$, aus 36 g m-Chlorzimtsäure, 2,6 g m-Oxybenzoesäure, 30 g $H_2SO_4$, 12 g 18%ig. Oleum (65—70°, 2,5—3 Stdn.), F. 241° (aus $C_6H_5NO_2$



oder Eg.); l. in $CH_3OH$, h. Bzl., h. HCl, unl. in Alkalien. Sublimiert, liefert goldgelbe Nadeln vom F. 329° (!). Ausbeute 14—20%. — Mit **A. W. Samoilow** wurden noch *6-Aminoanthracumarin* u. *6-Chloranthracumarin* hergestellt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **54**. 680—84. 1922/23.) Bikerman.

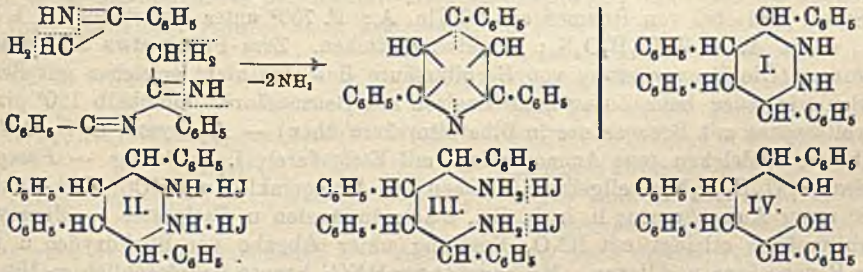
**A. E. Tschitschibabin** und **M. P. Oparina**, *Synthese des Pyridins aus Aldehyden und Ammoniak.* (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **54**. 402; C. **1923**. III. 1025.) Pyridin kann aus 1 Acrolein + 1 $CH_3CHO$ + 1 $NH_3$ oder aus 1 HCHO + 2 $CH_3CHO$ + 1 $NH_3$ entstehen. Bei der zweiten Rk. bildet sich gleichzeitig *β-Picolin*, was auf eine intermediäre Kondensation von HCHO + $CH_3CHO$ zu Acrolein hinweist, weil 2 $CH_2$ : CH·CHO mit $NH_3$ β-Picolin liefern. Das reagierende Gasgemisch wurde über $Al(OH)_3$ bei 370° durchgeleitet. — Die erste Rk.: aus 80 g *Acrolein* + 50 g $CH_3CHO$; das angesäuerte Kondensat, mit Ä., $NaNO_2$ u. wieder mit Ä. behandelt, wurde mit NaOH im Überschuß versetzt; die mit Ä. extrahierten Basen gaben 4,3 g zwischen 100—125° u. 5 g zwischen 125—150°. Durch fraktionierte Abscheidung mit Pikrinsäure wurden *Pyridin* u. β-Picolin isoliert; Spuren von *α-Picolin*. — Die zweite Rk.: 100 g *Äthylal* + 90 g *Acetaldehyd* lieferten 25 g Pyridinbasen (Kp. 100—200°), welche bei fraktionierter Ausfällung 8 g Pyridinpikrat, 1,1 g α-Picolinpikrat (F. 164°), 0,8 g *γ-Picolinpikrat* (F. 166 bis 167°), 0,3 g β-Picolinpikrat (F. 148°) u. 1 g *β,β-Dimethylpyridinpikrat* (F. 234) ergaben. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **54**. 601—6. 1922/23. Moskau, Techn. Hochschule.) Bikerman.

**A. E. Tschitschibabin**, *Über das α-Äthyl-γ-methylpyridin.* (Vgl. vorst. Ref.) Um die Identifizierung der von Tschitschibabin, Moschkin u. Tjashelowa (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **54**. 413; C. **1923**. III. 1026) erhaltenen Pyridinbasen zu ermöglichen, stellte Vf. das *α-Äthyl-γ-methylpyridin*, $C_8H_{11}N$, dar; es erwies sich aber den l. c. beschriebenen Kollidinen nicht wesensgleich. Darst.: 33,5 g γ-Picolin + 67 g $C_2H_5J$ im Rohr, 2 Stdn., 310—325°. Das Prod. mit h. W. u. HCl behandelt, mit Ä. ausgezogen, mit Wasserdampf abdest., mit $Na_2CO_3$ alkalisiert u. Ä. extrahiert. Der äth. Auszug wurde in 7 Fraktionen (140—195°) zerteilt; die tiefer sdd. bestanden aus γ-Picolin. Bei fraktionierter Ausfällung der höheren wurde das Pikrat $C_8H_{11}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ gewonnen, F. 120—121°, gelbe Prismen (aus Essigester), Ausbeute 19,9 g. Die freie Base sd. bei 172°, $D.^{20}_0$ 0,9239. Chloroplatinat: F. mit Zers. 176°, orangefarbig, zll. in W. Chloraurat: F. 80°, gelb. Die anders lautenden Angaben von Eckert u. Loria (Monatshefte f. Chemie **38**. 225; C. **1918**. I. 584) werden als durch die ungenügende Reinigung der Verb. vorgetäuscht erklärt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **54**. 607—10. 1922/23. Moskau, Techn. Hochsch.) Bikerman.

**A. E. Tschitschibabin** und **P. A. Moschkin**, *Kondensation des Acetylens mit Ammoniak bei Gegenwart von Aluminiumoxyd.* (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**. 704; C. **1916**. I. 920.) Beim Durchleiten des *CH : CH* u. *$NH_3$* über $Al(OH)_3$ im Verbrennungsrohr bei 400—425° entstehen *$H_2$*, neutrale Verbb. u. (tertiäre) Basen. 127,9 g neutrale Verbb. wurden durch Dest. getrennt. Die Fraktion 100—140°, mit KOH u. $NaNH_2$ behandelt, lieferte eine dunkle in Ä. unl. M., die mit W. ein dunkles Öl bildet; es zeigt die rote Pyrrolrk., das Pyrrol konnte aber nicht isoliert werden. Höhere Fraktionen gaben einen in W., Ä. u. A. ll., in $CS_2$, $CCl_4$ u. Lg. wl. Stoff, F. 100—111°, leicht flüchtig, breite Nadeln aus Lg. u. $CS_2$, enthält 16,7% N. — Sekundäre Basen sind noch nicht untersucht worden. — Die tertiären Basen (423,7 g) wurden durch fraktionierte Dest. u. fraktionierte Ausfällung mit Pikrinsäure getrennt. Es wurden gefunden: *α-Picolin*, *γ-Picolin* (als Lösungsm. bei der Krystallisation diente Aceton), *Aldehydkollidin*, *β-Kollidin*, $Kp._{750}$ 194,5°, Pikrat F. 149°, Chloraurat: aus W. hellgelbe Blättchen F. 140—141°, Chloroplatinat wl. in W., F. 215° (Zers.). — *Kollidin* unbekannter

Struktur: Kp.$_{757}$ 178—182°, Pikrat: orangefarbige Stäbchen, bräunen sich am Licht, F. 143°, Chloraurat: aus W. hellgelbe Krystalle, F. 119—121°, Chloroplatinat, aus W., F. 207° (Zers.); D.$^{0}_{0}$ 0,9358, D.$^{24}_{0}$ 0,9197. — *Kollidin* unbekannter Struktur: Kp.$_{757}$ 185,5—186,5°, D.$^{0}_{0}$ 0,9302, D.$^{24}_{0}$ 0 9155. Pikrat: kurze orangefarbige Nadeln, F. 134°. Chloraurat: F. 116—118°. Chloroplatinat: F. 210° (Zers.). (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 54. 611—24 1922/23. Moskau, Techn. Hochsch.) BIKERMAN.

E. Ectors, *Beitrag zum Studium der Einwirkung der Organomagnesiumverbindungen auf die Nitrile. Benzonitril.* (Vgl. BRUYLANTS, S. 548.) Bei der Einw. von $CH_3MgBr$ auf *Benzonitril*, die ohne Gasentw. verläuft, wurden aus dem äth., gelbgefärbten Auszug durch Dest. zwei Fraktionen, Kp.$_{15}$ 80—120° u. Kp.$_{15}$ 270 bis 290°, erhalten. Die erste Fraktion war *Acetophenon* in 80% Ausbeute. Die zweite Fraktion, eine stark viscose Fl., krystallisierte bei Berührung mit Bzl. u. A. u. erwies sich als *Triphenylpyridin* (Ausbeute 5%), weiße Nadeln aus Bzl., A., F. 138°, dessen B. Vf. folgendermaßen erklärt:

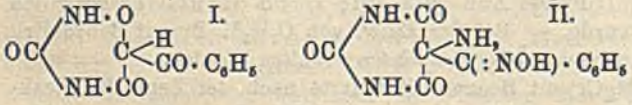



Bildet ein Pikrat, F. 192°, u. ein Reduktionsprod. (mit $NaOC_2H_5$), vermutlich *Triphenylpiperidin*, F. 79—80°, das auch aus dem zur Kontrolle nach dem Verf. von WISLICENUS u. NEWMANN (LIEBIGS Ann. **302**. 191; C. **98**. II. 924) hergestellten Triphenylpyridin erhalten wurde. — Bei der Einw. von $C_2H_5MgBr$ auf Benzonitril konnte lediglich in 85% Ausbeute *Äthylphenylketon* erhalten werden.

Die Rk. von $C_6H_5CH_2MgCl$ mit Benzonitril lieferte nach der Zers. des Reaktionsprod. mit W. bei der Dest. des äth. Auszugs zwei Fraktionen, ferner bei der Behandlung mit $NH_3$ u. Extraktion mit Bzl. ein drittes Prod. Die 1. Fraktion, Kp.$_{15}$ 170—230°, war *Phenylbenzylketon* (Ausbeute 55%); Semicarbazon (aus $CH_3OH$), F. 147°. — Die 2. Fraktion, Kp.$_{15}$ 230—320°, lieferte *3,4,5,6-Tetraphenylhexahydro-1,2-diazin* (I.), $C_{28}H_{26}O_2$, das Dimere des Ketimids $C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. Nadeln aus A., F. 192°; l. in k. Ä., $CHCl_3$, Aceton, ll. in w. Bzl., zl. in sd. A. HCl, $HNO_3$, Bromwasser sind ohne Einw. Oxydation mit $CrO_3$ führt zur Benzoesäure, mit $HNO_3$ zum *Tetranitroderiv.* $C_{28}H_{22}N_6O_8$, F. 160°. $KMnO_4$ wirkt nicht ein, ebenso mißlingt Red. mit Na u. A. Dagegen bildet sich beim Erhitzen mit HJ (140—150°, 3 Stdn.) das *Dijodhydrat* $C_{28}H_{28}N_2J_2$ (II.), F. 282—283°, unl. in k. W., l. in h. W. Beim Erhitzen mit HJ bei Ggw. von rotem P (170°, 8 Stdn.) erhält man das *Dijodhydrat*, $C_{28}H_{30}N_2J_2$ (III.) des Ketimids, F. 314—315°, das mit $NH_3$ das *Diaminderiv.* $C_{28}H_{28}N_2$ (vgl. III.) liefert, F. 78—79°, l. in Ä., A., $CHCl_3$. Diese Verb., gel. in Eg., gibt beim Durchleiten von $N_2O_3$ (60—70°, 2 Stdn.) *1,2,3,4-Tetraphenylbutan-1,4-diol* (IV.), F. 61° (vgl. JENA u. LIMPRICHT, LIEBIGS Ann. **155**. 96). — Das 3. Prod. wurde identifiziert als *3,4,5-Triphenylpyrazolin*, $C_{21}H_{18}N_2$, Krystalle aus A., F. 152°, l. in den meisten organ. Lösungsmm. B. durch Kondensation des Nitrils mit dem Ketimid. *Chlorhydrat*, F. 221° (Zers.), l. in W. *Jodäthylat*, $C_{21}H_{18}N_2\cdot J\cdot C_2H_5$, Krystalle aus Ä., F. 98°. *Benzoylderiv.*, $C_{21}H_{17}N_2\cdot CO\cdot C_6H_5$, F. 198—199°, unl. in Bzl., l. in A. *Dibromid*, $C_{21}H_{16}N_2Br_2$, F. 214—215°, unl. in sd. Bzl., wl. in Ä., l. in $CHCl_3$. — Red. des Pyrazolins durch HJ führte zu *Triphenylpropylen*, F. 61—62° (vgl. ORECHOW u. GRIMBERG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 91; C. **1914**.

I. 544), Oxydation mit $Br_2$ in der Wärme oder $HNO_3$ zum *3,4,5-Triphenylpyrazol*, $C_{21}H_{16}N_2$, Nadeln aus sd. Bzl., F. 229—230°, wl. in A. — Es erwies sich für die Natur der entstehenden Prodd. als gleichgültig, ob Benzonitril zum $C_6H_5CH_2MgCl$ gefügt wurde oder umgekehrt. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences [5] 9. 501—18. 1923. Löwen, Univ.) NITSCHE.

**Heinrich Biltz und Thaddäus Köhler,** *5-Benzoylbarbitursäuren.* (Vgl. BILTZ u. WITTEK, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1035; C. 1921. III. 337.) Die Stellung des Benzoyls in der *5-Benzoylbarbitursäure* (I.) wird bewiesen durch den Nachweis der Ketonnatur. Auch zeigt die Existenz der 1,3-Dimethyl- u. der 1,3-Diäthylbarbitursäure, daß das Acyl sicher nicht am N steht. Das Benzoyl kann nicht durch Laugen, wohl aber durch Halogene u. Thiosemicarbazid abgespalten werden. Abnorme Wrkg. zeigt auch Hydroxylamin. — *5-Benzoylbarbitursäure*, $C_{11}H_8O_4N_2$, aus Barbitursäure (Darst. größerer Mengen derselben nach GABRIEL u. COLMAN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 3657; C. 1904. II. 1416) u. Benzoesäureanhydrid bei 175° (5 Stdn.). Büschel von Prismen aus 20 Tln. A.; F. 750° unter Aufschäumen; l. in Eg., wl. in Ä. — $K \cdot C_{11}H_7O_4N_2$; tiefgelbe Blättchen. Zers.-Punkt etwa 315° unter Rötung. (Die Benzoylierung von Barbitursäure ließ sich nicht erreichen mit Benzoylchlorid oder beim Zusammenschmelzen mit Benzoesäure. Oberhalb 150° ging Barbitursäure mit Benzoesäure in Bibarbitursäure über.) — *Hydrazon*, $C_{11}H_{10}O_3N_4$; gelbliche Nädelchen (aus Ammoniaklsg. mit Essigsäure); l. in h. Eg. — *Phenylhydrazon*, $C_{17}H_{14}O_3N_4$; hellgelbe Nädelchen (aus Ammoniaklsg. mit HCl); Zers.-Punkt 218° unter Aufschäumen; ll. in h. Eg., mäßig in Aceton u. Essigester. — Benzoylbarbitursäure erleidet mit $HNO_3$ Spaltung unter Abgabe von Stickoxyden u. B. von Benzoesäure u. Alloxan. Mit rauchender $HNO_3$ konnte hauptsächlich *m-Nitrobenzoesäure* isoliert werden. Durch Bromwasser bei Zimmertemp. erfolgt Spaltung unter B. von *5,5-Dibrombarbitursäure.*

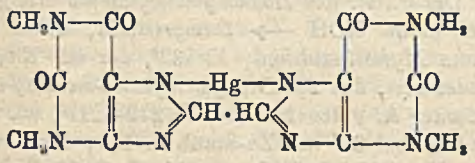


Beim Kochen einer alkoh. Lsg. von (I.) mit einer konz. wss. Lsg. von Thiosemicarbazid ergab sich ein Krystallgemisch von Barbitursäure u. *5-Amino-2-phenylthiobiazol*, $C_8H_7N_3S$; seidig glänzende Täfelchen oder haarähnliche Nadeln (aus Bzl.); F. 225°. — *Acetylbarbitursäure* liefert entsprechend *5-Amino-2-methylthiobiazol*, $C_3H_5N_3S$; F. 235°. Veranlassung zur Umsetzung gibt ersichtlich das Streben zur B. eines schwefelhaltigen Fünfringes. — Benzoylbarbitursäure u. Hydroxylamin. Das Reaktionsprod. bildet silberglänzende Täfelchen (aus h. konz. HCl) vom F. 261°, die sich bei 100° langsam schwach rosa färben. In der Verb. ist das Gerüst der Benzoylbarbitursäure noch erhalten, denn mit konz. $HNO_3$ entstand Alloxan. Ferner führte sd., höchst konz. HJ in Benzoylbarbitursäure über. Bromwasser spaltete bei Zimmertemp., wobei Benzaldehyd zu riechen war u. Alloxan isoliert wurde. Die Verb. wird als das *Oxim einer 5-Amino-5-benzoylbarbitursäure*, $C_{11}H_{10}O_4N_4$ (II.) aufgefaßt.

*4'-Methyläther der enolisierten 5-Benzoylbarbitursäure*, $C_{12}H_{10}O_4N_2$ (III.); aus 5-Benzoylbarbitursäure in NaOH u. Dimethylsulfat; seidige Prismen (aus wenig A.); Zers. bei 105°; all. in Eg., Essigester, Aceton, Chlf. u. $CCl_4$, ll. in PAe. — *Phenylhydrazon*, $C_{18}H_{16}O_3N_4$; Krystalle (aus A.); Zers. bei 225° unter Rötung u. Aufschäumen; ll. in Eg. u. Chlf. — *1-Methyl-5-benzoylbarbitursäure*, $C_{12}H_{10}O_4N_2$, aus Methylbarbitursäure u. Benzoesäureanhydrid bei 130—140° (8 Stdn.); hellbräunliche Prismen aus A.; Zers. bei 225°; ll. in Aceton, Essigester, Eg. u. Chlf. — *Phenylhydrazon*, $C_{18}H_{16}O_3N_4$, gelbe Nädelchen (aus A.); Zers. bei 205°. — *1-Äthyl-5-benzoylbarbitursäure*, $C_{13}N_{12}O_4N_2$; Prismen (aus A.); F. 205° (Zers.); ll. in w. Aceton,

h. A. u. Eg. — *Phenylhydrazon*, $C_{19}H_{18}O_3N_4$; Nadeln aus A.; Rötung von etwa 175° ab, Zers. bei 190°. — *Phenylhydrazon der 1,3-Dimethyl-5-benzoylbarbitursäure*, $C_{19}H_{18}O_3N_4$. Blättchen (aus A.); Zers. bei 218°; ll in Aceton, Essigester, h. Eg. u. Chlf. — *Phenylhydrazon der 1,3-Diäthylbenzoylbarbitursäure*, $C_{21}H_{22}O_3N_4$; gelbe Blättchen aus A.; Zers. bei 164°. — Verss. zur Gewinnung weiterer Acylbarbitursäuren unter Anwendung von Oxalsäure, Oxalylchlorid, Oxalylbromid u. Phthalsäureanhydrid waren ohne Erfolg. Aus Thiobarbitursäuren entstanden dunkle Massen. Den Acetylrest der Acetylbarbitursäure mit Aldehyden umzusetzen, gelang nicht. Benzil setzte sich mit Thiosemicarbazid nicht um. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 2482—89. 1923. Breslau, Univ.) Bloch.

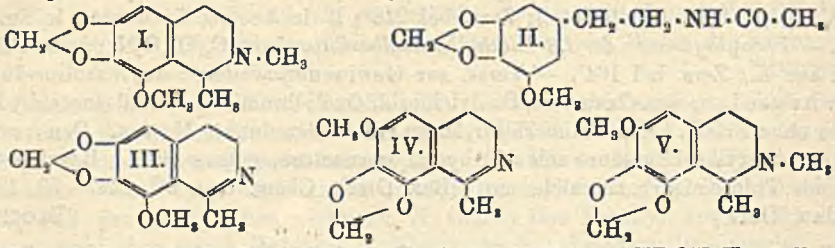
**L. Rosenthaler und A. Abelmann**, *Über Quecksilberverbindungen von Purinderivaten.* Coffein, Theobromin u. Theophyllin geben mit Hg-(1)-Nitrat Verbb., die der Verb. des Coffeins mit $HgCl_2$ entsprechen, nur mit dem Unterschied, daß es sich dabei um Mercuroverbb. handelt. Die *Theophyllin-Hg-Verb.* aus *Hg (2)-Acetat* u. Lsg. von Theophyllin in verd. Essigsäure, $(C_7H_7N_4O_2)_2Hg$, entspricht in ihrer Konst. den Schwermetallverbb. des Theophyllins u. Theobromins. Sie läßt sich durch Methylierung in Coffein überführen u. hat die nebenstehende Formel. Da Coffein keinen freien Imid-H hat, kann es eine entsprechende Verb. nicht geben, aber auch vom Theobromin ließ sich keine Hg-Verb. nach diesem Verf. darstellen.



— *Coffeinquecksilber-(1)-nitrat*, $C_8H_{10}N_4O_2 \cdot HgNO_3$, aus 50 g Coffein in 25 g 2,5-n. $HNO_3$ u. 500 g Hg-(1)-Nitratlsg. (10%). Stabförmige Krystalle u. M., ohne F., verändert sich schon unter 200° u. ist bei 245—250° zers. Ll. in W., unl. in A., $CH_3OH$ u. Aceton. Wss. Lsg. schwach sauer, sehr empfindlich gegen Basen, durch welche $Hg_2O$ abgeschieden wird. Chlf. entzieht Coffein. Findet als *Merkaffin* Verwendung in der Veterinärmedizin. — *Theobrominquecksilber-(1)-nitrat*, $C_7H_8N_4O_2 \cdot HgNO_3$, aus gesätt. Lsg. von Theobromin in 2,5-n. $HNO_3$ u. schwach saurer Lsg. von Hg-(1)-Nitrat (10%). Prismen, bei 300° noch nicht schm., schwer l. in k. W., zers. sich damit beim Erhitzen unter Abscheidung von Hg. L. in verd. Essigsäure u. $H_2SO_4$. Gibt an Chlf. nur Spuren Theobromin ab; gegen schwache Basen wie die Coffeinverb. — *Theophyllinquecksilber-(1)-nitrat*, $C_7H_8N_4O_2 \cdot HgNO_3$; Darst. wie bei der Theobrominverb. Amorphe Schollen, bei 300° noch nicht schm., schwer l. in W., beim Erhitzen Hg-Abscheidung. Unl. in A., Aceton, Ä. u. dgl., schwer l. in verd. $H_2SO_4$, besser in verd. Essigsäure; gegen schwache Basen wie die Coffeinverb. — *Theophyllinquecksilber*, $(C_7H_7N_4O_2)_2Hg$, aus Lsg. von 36 g Theophyllin in verd. Essigsäure u. k. gesätt., wss. Lsg. von 31 g Hg-(2)-Acetat. Nadeln, bei 300° noch nicht schm.; schwer l. in W. u. A., l. in Essigsäure, NaOH u. h. NaCl-Lsg., klar l. in KJ-Lsg.; $H_2S$ scheidet aus der HCl-Lsg. HgS ab. Die Überführung in Coffein wird beschrieben. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 33. 186—90. 1923. Bern u. Homburg.) Dietze.

**Ernst Späth und Joseph Gangl**, *Über Anhaloniumalkaloide.* VI. *Anhalonin und Lophophorin.* (V. vgl. Monatshefte f. Chemie 43 477; C. 1923. I. 1234.) *Lophophorinjodmethylat* ist ident. mit dem *Jodmethylat des N-Methylanhalonins.* — Bei der Einw. von $CH_3MgJ$ auf *Kotarnin* entsteht *α-Methyldihydrokotarnin* (I.), dessen *Jodmethylat* verschieden ist von denen der obigen Alkaloide, auch in rac. Form. — Kondensiert man *Acetylhomomyristicylamin* (II) mittels $P_2O_5$, so kann der Ringschluß zu den Verbb. III. u. IV. führen. Das entstandene Reaktionsprod. lieferte bei der Red. ein Tetrahydrochinolin, dessen quaternäres Jodid nicht mit

dem Jodmethylat des α-Methyldihydrokotarnins, wohl aber mit dem Lophophorinjodmethylat übereinstimmte. Dem Lophophorin selbst kommt also Formel V. zu.




Versuche. *Lophophorinjodmethylat*, $C_{14}H_{20}O_5NJ$, aus $CH_3OH$ Krystalle vom F. 223°, erstarren wieder unter Racemisierung; 2. F. 239—241°. — *Pikrat*, $C_{20}H_{22}O_{10}N_4$, F. 211—212°. — *Anhaloninchlorhydrat:* $[\alpha]_D^{17} = -41,9°$ (W.); *Lophophorinchlorhydrat:* $[\alpha]_D^{17} = -9,47°$ (W.). — *1,2-Dimethyl-6,7-dioxymethylen-8-methoxy-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin*, $Kp._{12}$ 172—173°. *Pikrat*, $C_{19}H_{22}O_{10}N_4$, F. 176 bis 177°. *Jodhydrat*, F. 177—178°. — Die Darst. des *Homomyristicylamins* erfolgte auf folgendem Wege: *Myristicin* durch alkoh. KOH —> *Isomyristicin*, dieses in Chlf. bei —10—15° mit $O_3$ oxydiert zum *Myristinaldehyd*, F. 132°, der mit Nitromethan in Ggw. von alkoh. KOH kondensiert, das *2,3-Dioxymethylen-4-methoxy-ω-nitrostyrol*, $C_{10}H_9O_5N$, liefert; aus Bzl. oder A. gelbe Nadeln, F. 212—213°, wl. in W. u. k. A. Dieses wurde in alkoh. Lsg. bei 30° mit Zn-Staub u. Eg., dann mit Na-Amalgam zum *Homomyristicylamin*, $Kp._{14}$ 174°, reduziert. *Pikrat*, $C_{16}H_{16}O_{10}N_4$, F. 194°. — *Acetylderiv.*, $C_{12}H_{15}O_4N$, aus Lg., F. 130°. — *1-Methyl-6-methoxy-7,8-dioxymethylen-3,4-dihydroisochinolin*, F. 60—62°. *Pikrat*, $C_{18}H_{16}O_{10}N_4$, F. 206—208°. — Daraus durch Red. mit Sn u. alkoh. HCl *1-Methyl-6-methoxy-7,8-dioxymethylen-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin*, $C_{12}H_{15}NO_3$, gelbes Öl; *Chlorhydrat*, in W. wl. — Aus dem *quaternären Jodid dieser Base* wurden dargestellt: das *Pikrat*, $C_{20}H_{20}O_{10}N_4$, F. 207—209°, u. das *Trinitro-m-kresolat*, $C_{21}H_{24}O_{10}N_4$, gelbe Krystalle, F. 171—172°. (Monatshefte f. Chemie **44**. 103—13. 1923. Wien, Univ.) Ohle.

**Obdulio Fernández und Antonio Pizzaroso**, *Die Bedingungen, unter denen die Alkaloide Oxyde bilden. Die Oxydase des Systems von Chodat und Bach.* Fernández hatte (Anales soc. espanola Fis. Quim. **19**. 109; C. **1921**. IV. 279) die Fähigkeit von Alkaloiden, Oxydasen zu bilden, durch die Möglichkeit, Oxamine zu bilden, erklärt: es entsteht die Gruppe $>N\underset{|}{=}O$. Seine Ansicht nähert sich der Auffassung von Ciamician u. Ravenna über die Funktion der Alkaloide in der Pflanze. Nach der Literatur ist die Anzahl der Alkaloide, die Oxamine bilden können, recht groß. Nach Pictet kann O aus $H_2O_2$ nur dann aufgenommen werden, wenn das N-Atom mit drei verschiedenen C-Atomen verbunden ist. Die Vff. prüfen Alkaloide von möglichst verschiedener, aber genau bekannter Konst., in denen das N-Atom mit CH-Gruppen oder mit Acylgruppen verbunden ist. Letztere Verbb. waren von Interesse wegen ihrer Ähnlichkeit mit den Eiweißkörpern, bei denen die Fähigkeit, Oxydasen zu bilden, nicht a priori verneint werden kann, da die Gruppe —CO—NH— sich in HO—C=N— umlagern kann, die Sauerstoff zu binden imstande ist. Die Vff. erhalten mit *Eieralbumin*, *Milchcasein* u. *Ichthyokoll* undeutliche Resultate mit sekundären Aminen, wie *Diphenylamin*, u. mit Verbb., wie *Carbazol*, glatt negative Resultate. — *Coniin* gibt nach 2-std. Schütteln mit 10%ig. $H_2O_2$ ein Harz mit Buttersäuregeruch, unl. in W. u. Ä., das mit Guajacol undeutlich reagiert, aber KJ zers. — *Cocain* gibt beim Schütteln mit $H_2O_2$ bei 60° Benzoesäure u. ein Harz ohne Peroxydrk.; bei Behandlung nach Freund (mit gleichem Gewicht 30%ig. $H_2O_2$) erhält man neben Benzoesäureester einen Sirup, der mit Guajacol reagiert, aber sich mit der Zeit zers. u. bei 140—142° schon Krystalle

absetzt. — *Atropin* löst sich in Perhydrol schnell unter B. eines in Chlf. wl. Sirups, der keine Guajacolrk. gibt. — *Spartein* gibt Oxydase. — *Chinin* löst sich bei 60° in 10%ig. $H_2O_2$ unter B. von Krystallen, die keine Rk. geben, u. eines Harzes, das mit Guajacol reagiert, aber die Fähigkeit nach dem Krystallisieren aus A. verliert. Bei Behandlung nach Freund u. Krystallisieren der M. aus Chlf. erhält man sehr scharfe Rk., beim Krystallisieren aus Aceton keine. — *Morphin* bildet ein stabiles Oxyd, das kein HJ zers. Die Krystalle schmelzen unter Zers. bei 235°; das Zers.-Prod. enthält Oxymorphin u. gibt die Oxydaserk., verliert sie aber nach Umkrystallisieren aus A. — *Strychnin* gibt ein in W. wl., bei 198° schm. Oxyd, das mit KJ u. Guajacol reagiert. — Carbazol: keine Rk. — *Brucin* löst sich rasch in 3%ig. $H_2O_2$ u. gibt in W. ll., bei 124° schm. Oxamin, das KJ lebhaft zers. u. die Guajacolrk. prachtvoll gibt. — *Hordenin* gibt ein in Chlf. unl., bei 158° schm. Oxamin, die betr. Verb. des Hordeninsulfats schm. bei 141°. — *Colchicin* gibt mit $H_2O_2$ bei 190° schm. Krystalle (Colchicin?) u. eine gel. Substanz, die schwache Guajacolrk. zeigt. — Verbb., in denen das N-Atom mit verschiedenen Gruppen verbunden ist: Hippursäure, Piperin, Exalgin geben kein Oxyd. — *Gelatine* aus Fischleim liefert mit 30%ig. $H_2O_2$ ein in W. ll. Prod., das kleine Mengen $H_2O_2$ zurückhält, also positive Rk. gibt, aber nach dem Reinigen mit A. kaum mehr eine Rk. zeigt. Nur in 2 von 26 Fällen war die Rk. sicher, bei *Eieralbumin* in 2 von 18 Fällen. Der Grund des häufigen Versagens ist nicht anzugeben. — Casein gibt keine Rk. (Anales soc. espanola Fis. Quim. **20.** 589—94. 1922. Madrid.) W. A. Roth.

**Walter A. Jacobs**, *Strophanthin.* II. *Die Oxydation des Strophanthidins.* (I. vgl. Journ. Biol. Chem. **54.** 253; C. **1923.** I. 96.) Die bei der Oxydation von Strophanthidin mit alkoh. $KMnO_4$ nach Feist (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33.** 2088) u. Windaus u. Hermanns (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48.** 993; C. **1915.** II. 228) erhaltene Säure hat nicht die Formel $C_{23}H_{31}O_6$, sondern $C_{23}H_{30}O_6$. Sie besitzt noch eine Lactongruppe, u. der Dimethylester reagiert nicht mehr mit Ketonreagenzien; die ursprüngliche Ketongruppe ist also verschwunden. Ein O liegt als OH vor, da der Ester ein Benzoat bildet. Oxydiert man Strophanthidin in der Kälte mit neutralem $KMnO_4$ in Aceton, so entsteht eine *einbas. Säure* $C_{23}H_{30}O_7$, $^1/_2H_2O$. Sie enthält noch den Lactonring des Strophanthidins, aber nicht mehr die CO-Gruppe. Es wird daher angenommen, daß diese mit einem tertiären C verbunden ist u. diese Bindung durch Oxydation gesprengt wird, wobei gleichzeitig 2 H-Atome entfernt werden. Die demnach entstandene Doppelbindung läßt sich durch katalyt. Red. mit Pd nicht nachweisen; das alkoh. OH des Strophanthidins ist noch erhalten. Nach Sprengung des Lactonringes kann diese Säure durch Ansäuern teilweise zurückgewonnen werden. Bei der weiteren Oxydation mit $KMnO_4$ konnten keine brauchbaren Resultate erzielt werden. Die durch Verseifung der Lactongruppe gewonnene zweibas. Säure liefert dagegen dabei eine neue zweibas. *Säure* $C_{23}H_{30}O_6$, die mit der oben erwähnten isomer ist, keinen Lactonring mehr enthält, dafür aber eine CO-Gruppe, die augenscheinlich durch Oxydation der sekundären Alkoholgruppe entstanden ist. Der Dimethylester dieser Säure liefert noch ein Monobenzoat. Nach Kochen ihrer alkal. Lsg. kann die Säure nicht mehr zurückgewonnen werden. — Statt ihrer entsteht eine neue zweibas. *Säure*, wahrscheinlich $C_{23}H_{32}O_6$, die gleichfalls eine CO- u. OH-Gruppe enthält.

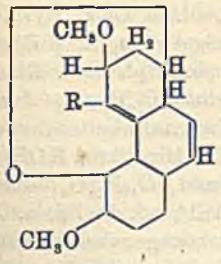
Versuche. *Säure* $C_{23}H_{30}O_7$. Aus A. mit dem gleichen Vol. W. vierseitige Platten oder Blättchen, F. 185—190° (Schäumen) $[\alpha]_D^{26} = +54,8°$ ($CH_3OH$; c = 1,005), ll. in $CH_3OH$, A., Aceton, Eg., swl. in Chlf., Bzl., Ä.; l. in $Na_2CO_3$; mit konz. $H_2SO_4$ gelb —> orange —> rot —> purpurfarbig. — *Ag-Salz* aus W. Blättchen, aus wss. $NH_3$ Platten u. Prismen. — *Methylester*, $C_{24}H_{32}O_7$, aus $CH_3OH$ Tafeln vom F. 160—163° (Zers.). Krystallisiert mit 1 $H_2O$; l. in A., Chlf., sd. Bzl., weniger in Ä. Mit konz. $H_2SO_4$ gelb —> orange —> orangerot mit purpurroter

Fluorescenz. $[\alpha]_D^{27}$ = +57,6° ($CH_3OH$; c = 1,007). — *Benzoat*, $C_{31}H_{36}O_8$, durch Benzoylieren in Pyridin. Aus $CH_3OH$ Prismen vom F. 243—244°, $[\alpha]_D^{20}$ = 61° (Aceton; c = 1,004), ll. in Aceton, Chlf., prakt. unl. in Bzl., Ä. — *Säure* $C_{23}H_{30}O_8$, durch Oxydation aus der Säure $C_{23}H_{30}O_7$, in wss. alkal. $KMnO_4$-Lsg, Reinigung über Ba-Salz. Die freie Säure krystallisiert aus W. in Prismen mit aufgesetzten Pyramiden mit 2 Mol. $H_2O$. Bei rascher Abscheidung wasserfreie Nädelchen. Aus A. krystallisiert die wasserfreie Form vom F. 276—278° (Schäumen). Für das Hydrat F. 268—270° (Schäumen), $[\alpha]_D^{28}$ = 28,0° (Pyridin; c = 0,995). Sonst durchweg swl. Mit konz. $H_2SO_4$ gelb —→ orange —→ rot mit grüner Fluorescenz. Ba-Salz seidige Nadeln mit $6H_2O$. — *Dimethylester*, $C_{25}H_{34}O_8$, aus $CH_3OH$. Plättchen u. Prismen, F. 251—252° (Schäumen), $[\alpha]_D^{22}$ = —12,0° (Aceton; c = 1,000); l. in A., Chlf., Aceton, swl. in Bzl., Ä. Mit konz. $H_2SO_4$ orange —→ tiefrot mit grüner Fluorescenz. — *Benzoat des Dimethylesters*, $C_{32}H_{38}O_9$, aus $CH_3OH$, Plättchen, F. 249—251° (Zers.), $[\alpha]_D^{29}$ = 7,50 (Aceton; c = 1,064); ll. in Chlf., Pyridin, zl. in Aceton, wl. in sd. A., unl. in Ä., Lg. — *Phenylhydrazon des Dimethylesters*, $C_{31}H_{40}O_7N_2$, aus $CH_3OH$ Plättchen, F. 265—266° (Zers.), sonst wl. — *Oxim des Methylesters*, $C_{25}H_{35}O_8N$, aus verd. $CH_3OH$ Nädelchen F. 272—274° (Zers.), zl. in A., Aceton, Chlf., wl. in Ä., Bzl. — *Säure* $C_{23}H_{32}O_9$, aus W. Nädelchen mit $2,5H_2O$ vom F. 185—187° (Schäumen), $[\alpha]_D^{28}$ = —37,0° (Pyridin; c = 1,206), ll. in A., zl. in W., Aceton. Mit $H_2SO_4$ gelb —→ rot mit grüner Fluorescenz. — *Dimethylester*, $C_{25}H_{36}O_9$, aus $CH_3OH$ Prismen, F. 205—206°, $[\alpha]_D$ = 0° (Aceton), ll in A., Chlf., Aceton, wl. in Bzl., Ä — *Benzoat*, $C_{32}H_{40}O_{10}$, aus $CH_3OH$ + gleiches Vol. W. mkr. Platten u. Prismen, F. 172—174°, ll. in A., Aceton, Chlf., Bzl., swl. in Ä. — *Oxim des Dimethylesters*, $C_{25}H_{37}O_9N$, aus $CH_3OH$ + W. Prismen mit $1H_2O$ vom F. 158—160° (Schäumen), ll. in A., Aceton, swl in Chlf., Bzl., Ä. — *Säure* $C_{23}H_{30}O_8$, durch Oxydation von Strophanthidin mit alkal. $KMnO_4$, aus verd. A. Nädelchen, F. 270° (Schäumen), $[\alpha]_D^{26}$ = —22,0° ($CH_3OH$; c = 1,000). — *Dimethylester*, $C_{25}H_{34}O_8$, F. 251—253°, $[\alpha]_D^{20}$ = —28,0° ($CH_3OH$; c = 0,995), l. in A., Aceton, Chlf., wl. in Bzl., Ä. — *Benzoat des Dimethylesters*, $C_{32}H_{38}O_9$, aus $CH_3OH$, Prismen, F. 233—235°, $[\alpha]_D^{20}$ = —7,0° (Aceton; c = 1,007), l. in Chlf., Aceton, sd. A., Ä., Bzl. (Journ. Biol. Chem. 57. 553—67. 1923.) OHLE.

**Walter A. Jacobs**, *Strophanthin. III. Krystallisiertes Kombestrophanthin.* Vorläufige Mitteilung. (II. vgl. vorst. Ref.) Aus käuflichen Samen von Strophanthus Kombe konnte Vf. nach der Methode von BRAUNS u. CLOSSON (Journ. Amer. Pharm. Assoc. 2. 715 [1913]) mit geringen Abänderungen ein aus A. in langen, zarten, biegsamen, mkr. Nadeln krystallisierendes Strophanthinpräparat gewinnen. Aus W. dünne, zugespitzte Täfelchen oder Nadeln vom F. 180—183° (schäumen). Mit Eg., $FeSO_4$ u. $H_2SO_4$ purpurrote Farbe, auf Zusatz von W. blau —→ grün. Diese Rk. erinnert stark an die der Digitoxose u. Cymarose. $[\alpha]_D^{29}$ = +30,5° (95%ig. A.; c = 1,02). Die Krystalle enthalten $3H_2O$ Zus. der getrockneten Substanz $C_{32}H_{48}O_{12}$ oder $C_{31}H_{46}O_{11}$. Der durch HCl abgespaltene Zucker konnte nicht im krystallisierten Zustand gewonnen werden, ebensowenig Derivv. davon. (Journ. Biol. Chem. 57. 569—72. 1923. ROCKEFELLER-Inst. f. Med Research.) OHLE.

**F. Faltis** und **Alfred Suppan**, *Ein Beitrag zur Konstitution des Morphins.* Um den glatten Übergang von Kodein, welches das alkoh. Hydroxyd in 6 trägt, in das isomere Pseudokodein zu erklären (Hydroxyl in 8), stellte FALTIS (Arch. der Pharm. 255. 85; C 1917. II. 85) eine neue Formel für Morphin u. seine Verwandten auf, welche die Verknüpfung des ätherartig gebundenen $O_2$ statt in 5 in 8 annahm. Die Formel des Pseudokodeins fiel auch nach dieser Vorstellung mit der von KNORR (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40 3341; C. 1907. II. 919) zusammen, zeigte also das O-Ringsystem des Methylmorphenols. Zur Aufklärung der Ver-

hältnisse wurden die $\alpha$-, $\beta$- u. $\varepsilon$-Methylmorphimethine der katalyt. Red. mit Pd-$BaSO_4$ unterworfen. Die Ergebnisse sprechen zu Gunsten der Formel von FALTIS. $\alpha$- u $\beta$-Dimethylmorphimethin liefern als Endprod. der Hydrierung unter Aufnahme von 4 H-Atomen im wesentlichen dasselbe Tetrahydroprod.; die beiden Methinbasen können sich demnach nur durch verschiedene Lage der Doppelbindungen unterscheiden. Dann kommt für $\beta$-Dimethylmorphimethin nur die nebenstehende Formel in Betracht. Auch der Vergleich mit dem $\varepsilon$-Methin, in dessen Molekül die Verteilung der Doppelbindung eine naphthalinartige, also aromat., sein muß, führt zu dieser Formel mit olefin. Doppelbindungen (vgl.




FALTIS, Monatshefte f. Chemie **43.** 255; C. **1923.** II. 390). — *Reduktion von $\alpha$-Dimethylmorphimethin, $\alpha$-Tetrahydrodimethylmorphin*, $C_{20}H_{29}O_3N$, aus 1,5873 g $\alpha$-Methin u. 0,01995 g $H_2$ in 2 Stdn., bei Ggw. von 0,76 g Katalysator. Frisch gefällt ll. in k. W., in w. W. mit der äquivalenten Lauge sofort Fällung. Krystalldrusen vom F. 43—46°. — *Tetrahydrodimethylmorphimethinchloroaurat*, aus der HCl-sauren Lsg. der Base mit $AuCl_3$; goldgelbe Kryställchen; l. in h. absol. A.; durch fraktionierte Krystallisation in 2 verschiedenen Fraktionen erhalten, die beide den Zers.-Punkt von 143° zeigen, unter vorgehender Grünverfärbung bei 141° u. Sinterung bei 142°. — *Tetrahydrodimethylmorphimethinjodmethylat*, aus der Base in $CH_3OH$ mit $CH_3J$. Nadeln, Zers.-Punkt 247°. — *Reduktion von $\beta$-Dimethylmorphimethin;* das Prod. ist mit dem aus der $\alpha$-Base erhaltenen ident., ebenso das Chloroaurat u. das Jodmethylat. — Wird die Red. des $\beta$-Methins bei Stillstand der $H_2$-Aufnahme unterbrochen, so scheidet sich das partielle Red.-Prod., *$\beta$-Dihydrodimethylmorphimethin*, sofort krystallisiert aus; es ist in W. schwerer l. als das tetrahydrierte u. hat F. bis 115°. — *Reduktion von $\varepsilon$-Methylmorphimethin*, durch Hydrierung von aus $\alpha$-Chlorokodid bezw. Pseudokodeinjodmethylat erhaltenen $\delta$-Methin; das Prod. hat phenol. Natur. (Pharm. Monatsh. **4.** 189—92. 1923. Graz, Univ.) DIETZE.

**Otto Dischendorfer,** *Untersuchungen auf dem Gebiet der Phytochemie.* I. *Über das Betulin.* Für das in der Birkenrinde vorkommende Phytosterin *Betulin* gelangt Vf. auf Grund zahlreicher Analysen der Substanz selbst u. ihrer Derivv. zu der Formel $C_{30}H_{50}O_2$, vielleicht kommt auch $C_{30}H_{51}O_2$ in Frage. Die B. des *Allobetulins* beruht wahrscheinlich auf einer tiefgreifenden Strukturänderung; jedoch handelt es sich dabei um keine Polymerisation oder Kondensation. Über den Sättigungsgrad des Betulins läßt sich noch nichts aussagen. Br wirkt substituierend; möglicherweise liegt eine latente Doppelbindung vor. Die aufgestellten Bruttoformeln lassen auf ein System von 5 bezw. 4 kondensierten Ringen schließen. Vf. vermutet, daß die physiolog. Vorstufe des Betulins, der ebenfalls in der Birke aufgefundene Sesquiterpenalkohol, *Betulol*, $C_{15}H_{24}O$, darstellt.

Versuche. Darst. des Betulins. Am besten eignen sich die Rinden von Birkenstämmen von 15—25 cm Durchmesser, deren äußere weiße Peridermschichten getrocknet u. fein zerschnitten zunächst mit 2%ig. $Na_2CO_3$-Lsg. gekocht, mit h. W. gewaschen u. abermals an der Luft getrocknet werden. Dieses Prod. wird 3 Stdn. mit sd. A. extrahiert, wobei sich die Rinde braun färbt, der alkoh. Extrakt zunächst auf die Hälfte eingeengt, von flockigen Ausscheidungen filtriert u bis zum Erscheinen weißer Krusten eingedampft. Aus 150 g Rinde 35 g Rohprod. Zur Verseifung von Betulinestern wird aus der 25fachen Menge 1%ig. alkoh. KOH umgelöst, dann aus Bzl. Aus A. Nadeln, F. 251—252°. Mit 1 Mol. A., das an der Luft allmählich unter Verwitterung abgegeben wird. Aus Pyridin rechteckige Tafeln, aus wasserhaltigem Pyridin oder Aceton Nadeln, aus Bzl. u. Ä. krystallin.

Krusten, unl. in Lg. u. W. Mol.-Gew. nach RAST (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **55**. 1051; C. **1922**. II. 1069) 432, nach dem üblichen Verf. in Naphthalin, im Mittel 448. — *Betulinacetat*, $C_{34}H_{54}O_4$, aus A. prismat. Nadeln vom F. 214°, sll. in Chlf., Pyridin, zl. in Bzl., sd. A., Eg., Essigester, Aceton, Ä., Lg. Aus Essigester u. Ä. prismat. Tafeln. Die aus A. erhaltenen Krystalle gehören der rhomb.-bisphenoid. Klasse an: a : b : c = 0,99165 : 1 : 0,79830. — *Monobrombetulindiacetat*, $C_{34}H_{53}O_4$, durch Bromieren vorst. Verb. in Chlf. unter Kühlung mit W.; sofort aufarbeiten, sonst Zers. Aus Eg. Nädelchen, F. 193°, wl. in Eg., sonst meist ll. Mit alkoh. KOH in der Hitze Verseifung u. Abspaltung von Br. — *Betulindibenzoat*, $C_{44}H_{58}O_4$, durch Benzoylieren in Pyridin; aus Pyridin + A. Nädelchen, F. 181°, wl. in Eg. u. A., sonst meist ll. Die Krystalle sind monoklin prismat. von pseudohexagonalem Habitus; a : b : c = 1,0298 : 1 : 0,6458. — *Betulindi-p-brombenzoat*, $C_{44}H_{56}O_4Br_2$, aus A. + Bzl. Nädelchen, F. 121—122°, ll. in Chlf. u. Essigester, sonst wl. — *Allobetulin*, $C_{30}H_{50}O_2 = C_{29}H_{49}O(OH)$, aus Betulin in Chlf beim Kochen mit konz. HBr (D. 1,39). Nach mehrmaligem Umlösen aus A. dreickige Täfelchen vom F. 259°; triklinpedial, a : b : c = 0,60666 : 1 : 1,03749. — *Allobetulinacetat*, $C_{32}H_{52}O_3$, aus A. Blättchen, F. 275—276°. — *Allobetulinformiat*, $C_{31}H_{50}O_3$, aus Bzl. Krystalle. Das Allobetulin u. die beschriebenen Derivv. waren ident. mit den Präparaten von SCHULZE u. PIEROH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **55**. 2332; C. **1923**. I. 252). Die krystallograph. Unterss. von **Felix Machatschki**. (Monatshefte f. Chemie **44**. 123—39. 1923. Graz, Techn. Hochschule.) OHLE.

**M. Schenck**, *Zur Kenntnis der Gallensäuren*. X. (IX. vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **128**. 53; C. **1923**. III. 932.) *Amid der Desoxycholinsäure*, $C_{23}H_{39}O_2 \cdot CO \cdot NH_2$. B. beim 3—4-std. Erhitzen der freien Säure mit alkoh. $NH_3$ auf 230°. Nadeln aus A. + W. wahrscheinlich mit 3 Mol. $H_2O$, sintert von 162° ab. F. bei ca. 186°, Ausbeute 13—14%. Ll. in A., wl. in Ae. u. Bzl. — *Biloidansäure*, $C_{23}H_{32}O_{12}$. Es wird darauf hingewiesen, daß man bei der nassen Verbrennung nach FRITSCH (LIEBIGS Ann. **294**. 79; C. **97**. I. 257) C-Werte erhält, die der von WIELAND u. SCHLICHTING (Ztschr. f. physiol. Ch. **119**. 76; C. **1922** III. 53) bewiesenen Formel entsprechen. Auch Ciliansäure liefert bei nasser Verbrennung richtige C-Werte. — *Biliansäure*. Zur Trennung des Biliansäuredioxims vom Dioxim der Desoxybiliansäure ist Aceton geeignet, in welchem letzteres ll., ersteres wl. ist. — *Isobiliansäure*, $C_{24}H_{34}O_8$, F. 244° liefert mit 32,5%ig. $HNO_3$ ein kryst. Oxydationsprod., vielleicht eine Triketocarbonsäure $C_{24}H_{32}O_9$, mkr. Tafeln aus Essigsäure. Ausbeute 7,5%. F. 230—235° nach vorhergehendem Sintern unter Braunfärbung. (Ztschr. f. physiol. Ch. **131**. 269—76. 1923. Dresden, Tierärztl. Hochschule.) GUGGENHEIM.

**S. J. Thannhauser**, *Über die Triphosphonucleinsäure und über die Thyminsäure*. (Erwiderung auf FEULGEN u. ROSENBECK, Ztschr. f. physiol. Ch. **127**. 67; C. **1923**. III. 236 u. R. FEULGEN, Ztschr. f. physiol. Ch. **128**. 154; C. **1923** III. 1027). Entgegen den Angaben von FEULGEN hält Vf. die Existenz einer *Triphosphonucleinsäure* für sehr wahrscheinlich. Um die darin enthaltene Guanosinphosphorsäure (Guanilsäure) aus dem Verband mit der Adenosin- u. Cystinphosphorsäure loszulösen, muß eine stärkere alkal. Hydrolyse angewendet werden, bei welcher die $H_3PO_4$ abgespalten wird. Adenosin läßt sich dann in der berechneten Menge als Pikrat isolieren, Guanosin infolge präparativer Schwierigkeiten nur teilweise. Kryst. Adenosinphosphorsäure wirkt in einer Lsg. von Triphosphornucleinsäure nicht als Impfmaterial, weshalb es sich bei letzterer nicht um ein Gemisch der drei Nucleosidphosphorsäuren handeln kann. Die Zweifel an der Individualität der *Thyminsäure* werden aufrecht erhalten u. namentlich hervorgehoben, daß die Hydrolyse der Thymusnucleinsäure mit gesätt. Pikrinsäure eine mildere Spaltung bedeute als die Hydrolyse mit ca. 5%ig. $H_2SO_4$, da die $[H^{\cdot}]$ der ersteren $< [H^{\cdot}]$

der letzteren. (Ztschr. f. physiol. Ch. **131**. 296—302. 1923. München, Med. Klin.) GUGGENHEIM.

E. **Abderhalden**, *Weitere Studien über den stufenweisen Abbau von Eiweißstoffen.* Nach allgemeiner Skizzierung der für die Isolierung von partiell-hydrolisierten Eiweißspaltprodd. geeigneten Verff. werden die Ergebnisse beschrieben, welche bei der partiellen Hydrolyse von *Seide* u. von *Casein* Hammarsten erhalten wurden. Aus der Seide konnte *Glycyl-d-alaninanhydrid* in beträchtlicher Menge isoliert werden, aus dem Casein *d-Alanyl-l-leucin*, *d-Valyl-l-leucinanhydrid* u. ein *Anhydrid*, das d-Alanin, Leucin u. Prolin enthält, keine Biuretrk. u. kein Cu-Salz gab u. frei von $NH_2$-N war. 2 für die letztere Verb. in Betracht kommende Formeln werden im Original näher diskutiert. — *d-Alanyl-glycin-anhydrid.* 1 kg Seidenabfälle werden mit 3 kg 70%ig. $H_2SO_4$ 52 Stdn. bei 37° digeriert, mit der 10fachen Menge W. verd., die $H_2SO_4$ mit $Ba(OH)_2$ entfernt u. im Vakuum zur Trockne gedampft, der Rückstand wird mit $CH_3OH$ + HCl verestert, die Ester werden nach dem Verjagen der überschüssigen HCl in A. aufgenommen u. mit $NH_3$ in Freiheit gesetzt u. vom $NH_4Cl$ abfiltriert. Aus der alkoh. Lsg. erhält man verschiedene Krystallfraktionen, die mit Essigä. extrahiert werden. Man erhält daraus reines Glycyl-d-alaninanhydrid. Optimale Ausbeute 85 g. Daneben erhält man in wechselnden Mengen *Glycyl-l-tyrosinanhydrid* u. *d-Alaninanhydrid.* — Partielle Hydrolyse des Caseins. 1 kg Casein wurde mit 10%ig. $H_2SO_4$ mehrere Tage auf 80° erwärmt, das $H_2SO_4$-freie Hydrolysat im Vakuum konz., der Rückstand pulverisiert u. mit Essigester erschöpft. Bei der Konz. der Lsg. erfolgte Abscheidung von 2,5 g *l-Leucyl-d-valinanhydrid* $C_{11}H_{20}O_2N_2$. Wl. in W., ll. in Eg. $[\alpha]_D$ in Eg. ca. —42,5°. Nach der Hydrolyse mit 25%ig. $H_2SO_4$ konnten l-Leucin u. d-Valin als Cu-Salz isoliert werden. — Das in Essigester unl. Hydrolysat wurde mit Aceton extrahiert, im Acetonextrakt fand sich ein Prod., das Leucin, Valin u. Glutaminsäure enthielt. Der Acetonrückstand wurde mit $CH_3OH$ ausgezogen. Daraus krystallisierte *d-Alanin-l-leucin.* $[\alpha]_D$ in wss. Lsg. —17,21°. Zers.-P. 272°, ll. in W. u. A. Aus der Mutterlauge der methylalkoh. Lsg. wurde mit A. 3,5 g eines *Anhydrids aus d-Alanin, l-Leucin* u. *Prolin* $C_{14}H_{23}N_3O_3$ abgeschieden. $[\alpha]_D$ —183°. F. unter Zers. 192°. (Ztschr. f. physiol. Ch. **131**. 284—295. 1923. Halle a. S., Univ.) GUGGENHEIM.

# E. Biochemie.

## $E_1$ Pflanzenchemie.

C. A. **Lathrap**, *Eine Miniatur-Cocosnuß und ihr Öl. Jubaea chinensis* oder *Jubaea spectabilis* gedeiht in einzelnen Gegenden West-Chiles abseits der Küste. Nüsse nur ca. 6,36 g schwer, aus 59,5% Schale u. 40,5% Fleisch bestehend; ihr Öl von besonders feinem Geschmack u. Geruch, im Gegensatz zu den anderen Cocosnußölen bei gewöhnlicher Temp. fl., hat die höchste VZ. aller pflanzlichen Öle nächst Kusuöl (Campheröl). Gesamtöl 68,4%; $D.^{15,5}$ 0,9243, Brechungsindex 25° 1,4541, 40° 1,4482, freie Fettsäuren (als Ölsäure) 0,20%, VZ. 273,7, Jodzahl (Wijs) 12,7, Reichert-Meissl-Zahl 8,8, Polenske-Zahl 25,5, Unverseifbares 0,24%, E. 8—10°, F. 11—12° (10—12° niedriger als F. von gewöhnlichem Cocosnußöl); Jodzahl der fl. Fettsäuren 41,2. (Cotton Oil Press **6**. Nr. 8. 32—33. 1922. San Francisco, CURTIS & TOMPKINS.) ASCHER.

Ed. **Swirlowsky**, *Das Öl der in Lettland kultivierten Pfefferminze und der Einfluß des Frostes auf die Zusammensetzung des Pfefferminzöles.* Das in Lettland gewonnene Öl von Mentha piperita Huds., var. officin. Sale, forma rubescens-Typus, muß zu den Ölen mit hohem Mentholgehalt (bis 67%) gerechnet werden. Der Gehalt an Estermenthol, mit Ausnahme der Öle, welche von den durch Frost betroffenen Pflanzen gewonnen werden, übersteigt nicht den mittleren Estermenthol-

gehalt der amerikan. u. engl. Öle. Durch Frost wird sowohl der Gesamtmentholgehalt wie auch der Estermentholgehalt erhöht. Das opt. Drehvermögen des lettländ. Pfefferminzöles ist ein verhältnismäßig hohes: $\alpha_D^{20}$ bis — 35,90°, bezw. — 39 20°. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **33.** 190—95. 1923. Riga.) DIETZE.

**L. Kofler** und **O. Dafert**, *Über das Saponin von Gypsophila paniculata (große weiße Seifenwurzel).* Bei der Darst. des Saponins nach verschiedenen Verff. wurden diese systemat. nachgeprüft, indem nach jeder Phase der Reinigung die hämolyt. Kraft ermittelt wurde; war sie unverändert geblieben, so wurde angenommen, daß kein Verlust u. keine Veränderung des Saponins eingetreten sei. Durch Auskochen der Droge mit W. wird das Saponin nur langsam extrahiert. Die *quantitative Best.* nach dem Barytverf. ergab nur $^1/_6$ bis $^1/_4$ des wirklichen Saponingehaltes; das MgO-Verf. gab gewichtsmäßig zwar annähernd richtige Werte, das gewonnene Saponin war aber stark verändert. Im Pb-Acetatnd. wurde kein Saponin gefunden; aus dem Pb-Essignd wurde nur $^1/_{14}$ des Gesamtsaponins gewonnen. Es wird eine Form der Saponindarst. beschrieben, welche die Gesamtmenge der Saponine (17—20%) in unverändertem Zustand liefert. Dabei wurden 2 Fraktionen erhalten: 10% A.-Fällung mit hämolyt. Index 1 : 100000 u. 10% Ä.-Fällung mit hämolyt. Index 1 : 200000. Durch Verwendung des Paulischen Elektrodialyseapp. konnte der Aschengehalt auf 0,07% herabgedrückt werden; auf diese Weise kann eine noch weitergehende Reinigung erzielt werden. Die A.-Fällung enthielt: C 47,88%, H 7,60%, die Ae-Fällung: C 48,40%, H 7,21%. Diese Werte sind niedriger als früher gefundene. Saponin. pur. albiss. MERCK, aus levantin. Seifenwurzel, besitzt dieselbe Intensität der physiol. Wrkg. wie die Droge selbst (hämolyt. Index 1 : 25000). Bei der Acetylierung entstehen Acetylverbb. von Abbauprodd. der Saponine. Das aus dem Mol. Gew. derselben berechnete Mol.-Gew. des Saponins 352 ist sicher zu niedrig. Nach dem Verh. bei der Dialyse ist in wss. Lsg. ein Mol.-Gew. von über 3000 zu erwarten. Auch die in der Literatur für die meisten anderen Saponine angegebenen Mol.-Geww. dürften, wenigstens für wss. Lsgg., zu niedrig sein. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **33.** 215—29. 1923. Univ. Wien, Pharmakognost. Inst.) DIETZE.

**Th. Sabalitschka**, *Die Bedeutung der Alkaloide für die Pflanzen.* Nach Verss. mit **M. W Zaher** sind die Alkaloide weder Reserve- oder Nahrungsstoffe, noch positive oder negative, die Keimung beschleunigende oder hindernde Hormone, sondern, nach der Hypothese von PICTET, Zerfallstoffe, deren Entstehung eine Entgiftungsmaßnahme zum Schutze der Pflanzen vor den Sekretionsorganen des eigenen Organismus bildet. (Pharm. Monatsh. **4.** 171—73. 1923. Berlin.) DIETZE.

**Charles S Leavenworth, Alfred J. Wakeman** und **Thomas B. Osborne**, *Einige basische Substanzen aus dem Safte der Luzerne.* (Vgl. Journ. Biol. Chem. **53.** 411; C. **1922.** III. 963.) Das Filtrat von dem bei Zusatz von 53 Gewichts-% A. zum Preßsaft entstandenen Nd. wurde mit $H_2SO_4$ hydrolysiert, die bas. Prodd. mit Phosphorwolframsäure gefällt. Nach KOSSELs Methode wurden darin gefunden, *Arginin*, entsprechend 3,6% des in jenem Filtrat vorhandenen N, im Nd. mit $HgSO_4$ eine Verb., entsprechend 2,2% des N, die ein krystallin. Chlorhydrat liefert, die Rk. des Histidins mit Diazobenzolsulfosäure nicht gibt, ein Pikrat vom F. 298° bildet. In der Lysinfraktion fand sich *Stachydrin* (5,4% des N) in größerer Menge als *Lysin* (1,16%) (Trennung durch $HgCl_2$, das Stachydrin bei saurer, Lysin erst bei alkal. Rk. fällt). Ca. 75% des Gesamt-N in dem alkoh. Filtrat können durch $Hg(C_2H_3O_2)_2$ u. $Na_2CO_3$ gefällt werden. (Journ. Biol. Chem. **58.** 209—14. 1923. New Haven, Connecticut Agric. Exp. Station.) SPIEGEL.

**Shigeru Komatsu** und **Hidenosuke Ueda**, *Über die Chemie japanischer Pflanzen.* II. *Die Zusammensetzung von fossilem Holz.* Untersucht wurde fossiles Holz einer Sequoia-Art aus der Gegend von Sendai u. Nagoya. Gewichtsverlust

beim Trocknen bei 98—100° 29,2%, nach Trocknen an der Luft bei gewöhnlicher Temp. 17,4%. Zus. von Präparaten, die 3 Wochen (A) u. 5 Wochen (B) über $CaCl_2$ im Vakuum getrocknet waren, auf aschefreie Substanz berechnet: A. 60,8% C, 5,9% H, 0,8% S, 2,8% Asche; B. 61,16% C, 6,02% H, 2,4% Asche. Zus. der Asche, 0,63% $P_2O_5$, 35,19% $SO_3$, 20,50% $SiO_2$, 17,06% $Fe_2O_3$, 18,45% $Al_2O_3$, 1,97% $MnO_2$, 23,43% CaO, 1,02% MgO. *Harzartige Bestandteile*, extrahierbar durch sd. 90%ig. A. 5,3—5,6%, braune, amorphe M. von aromat. Geruch; liefert bei der KOH-Schmelze ein Phenol u. eine Säure von Buttersäuregeruch. Das Phenol gibt mit $FeCl_3$ blaugrüne Färbung u. mit Br-W. aus alkoh. Lsg. gelben Nd.; Zus.: 73,81% C, 6,65% H, 1,54% Asche. $OCH_3$ 0,84%. — Nach Hydrolyse des Holzes mit 1% HCl, 6 Stdn. bei 137—144° *reduzierende Zucker:* 5,1% (berechnet als Glucose). — Nach Tollens u. Kriegers Methode entsteht Methylfurfurolphloroglucid, spektroskop. nachgewiesen. Gehalt an *Methylpentosanen* 1,77%. Gehalt an *Cellulose*, bestimmt nach Renker (Ztschr. f. angew. Ch. **23**. 193; C. **1910**. I. 1552), 29,36%. Gehalt an *Lignin* 56.19%. (Memoirs Coll. Science Engin. Imp. Univ. Kyoto. Serie A. **7**. 7—13. 1923. Sep.) Ohle.

## $E_2$ Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

**J. M. Nelson und Franklin Hollander,** *Die Einheitlichkeit bei der Invertasewirkung.* (Vgl. Nelson u. Hitchcock, Journ. Americ. Chem. Soc. **43**. 2632; C. **1922** III. 384.) Wie zwei von den früher untersuchten Präparaten der Vff. hat ein von Willstätter, Graser u. Kuhn (Ztschr. f. physiol. Ch. **123**. 1; C. **1923**. I. 352) untersuchtes abnormes Verh. gezeigt. Vff. nehmen als Ursache eine verhältnismäßig geringere Stabilität an u. konnten bei einem ihrer abnormen Präparate durch NaCl u. Hefegummi eine Stabilisierung erreichen, also durch Einww., die auch eine Normalisierung dieses Präparats bei Nelson u. Hitchcock ergeben hatten. Das Stabilitätsoptimum dieses Präparats lag bei 25° nicht in der Gegend der von Euler u. Laurin (Ztschr. f. physiol. Ch. **108**. 64; C. **1920**. I. 225) für 45—55° angenommenen [H'], sondern mehr nach der alkal. Seite, bei $p_H$ = ca. 5,8, u. ähnliches fand sich auch bei zwei n. Präparaten. (Journ. Biol. Chem. **58** 291 bis 304. 1923. New York, Columbia Univ.) Spiegel.

**H. Pringsheim und J. Leibowitz,** *Über Cellobiase und Lichenase.* IV. *Mitteilung über Hemicellulosen.* (III. vgl. Pringsheim u. Seifert, Ztschr. f. physiol. Ch. **128**. 284; C. **1923**. III. 1006.) Die in der III. Mitt. (l. c.) nachgewiesene Spaltung des Lichenins in Glucose erfolgt zweistufig, da sich neben einer Lichenase, welche den Abbau zur Cellobiose bewirkt, auch eine Cellobiase vorfindet. Letztere bewirkt rasche Zerlegung der Cellobiose. Maltase u. Lactase konnten im Malzauszug nicht nachgewiesen werden. Beim Altern verliert die Cellobiase ihre Aktivität. Ein 3 Monate alter Auszug enthält nur noch Lichenase, welche das Lichenin zu 84% in Cellobiose verwandelt. (Ztschr. f. physiol. Ch. **131**. 262—68. 1923. Berlin, Univ.) Guggenheim.

**Otto Hesse,** *Über die keimungsauslösende Wirkung chemischer Stoffe auf lichtempfindliche Samen.* Nach den Unterss. von Lehmann u. Ottenwälder (Ztschr. f. Botanik **1913**. 337; C. **1914**. 785) können Enzyme u. Säuren auf lichtempfindliche Samen im Dunkeln keimungsauslösend wirken. Gassner (Ber. Dtsch. Botan. Ges. **33**. 217; C. **1915**. II. 714) unterscheidet unter den lichtempfindlichen Samen 2 Gruppen: zum N-Typus gehören die, auf welche N-Verbb. keimfördernd wirken, zum Säuretypus diejenigen Lehmann-Ottenwälders. Vf. konnte nachweisen, daß der Wrkg. der Säuren eine untergeordnete Rolle zukommt; durch Beeinflussung des Samenlinneren beschleunigen sie die Mobilisierung der Reservestoffe, wirken also als Katalysatoren, woraus zu folgern ist, daß das Licht in ähnlicher Weise katalyt. die Keimung lichtempfindlicher Samen beeinflußt. Ferner stellte Vf. fest, daß auch

Enzyme, N-Verbb. u. A. die Wrkg. des Lichts ersetzen können. Die keimungsauslösende Wrkg. besteht nicht nur in einer Beeinflussung des Sameninneren sondern vor allem in einer solchen der Samenschale. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. **41.** 316—22. 1923. Braunschweig.) RAMMSTEDT.

**J. Schulow**, *Untersuchungen im Bereich der Physiologie der Ernährung höherer Pflanzen durch Methoden isolierter Ernährung und steriler Kulturen.* Von dem Vf. wurde eine Methode der isolierten Ernährung der Pflanzen ausgearbeitet u. festgestellt, daß die Isolierung des Phosphorits u. des Knochenmehles von den übrigen Nährsalzen eine erhöhte Ausnutzung dieser Phosphate mit sich bringt. Die beobachtete fördernde Wrkg. bei der Isolierung von KCl schreibt Vf. der sauren Natur dieses Salzes zu, u. zwar kann die physiol. Azidität nur bei Isolierung des KCl von der übrigen alkal. Nährsalzmischung in Erscheinung treten u. auf die Phosphate einwirken. Durch eine vom Vf. ausgearbeitete Methode der sterilen Wasserkulturen konnten die Pflanzen ihre Organe frei in der Luft ausbreiten u. zur n. unbehinderten Entw. bringen. An den in steriler Nährlsg. gewachsenen Pflanzen wurde die Entw. von Sproß u. Wurzelsystem bei Variierung der N- u. $P_2O_5$-Quellen untersucht. (Moskau **1912**; Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung **2.** Abt. A. 383—84. 1923. Ref. KORDES.) BERJU.

**A. Maige**, *Über Veränderungen im Zellkern der Kartoffel während der Stärkeverdauung bei verschiedenen Temperaturen.* (Vgl. C. r. soc. de biologie **87.** 1297; C. **1923.** III. 253. C. r. soc. de biologie **88.** 530; C. **1923.** III. 498.) Es wird hier die gleiche Abhängigkeit des Kernwachstums von der Temp. nachgewiesen. (C. r. soc. de biologie **89.** 170—72. 1923. Lille.) LEWIN.

**Th. Sabalitschka**, *Über die Fähigkeit der grünen Pflanzen, Formaldehyd im Dunkeln zu Zucker und Stärke zu polymerisieren.* (Pharm. Monatsh. **4.** 169—71. 1923. Berlin. — C. **1923.** I. 356. 963.) DIETZE.

**D. R. Hoagland** und **A. R. Davis**, *Weitere Untersuchungen über die Ionenabsorption durch Pflanzen einschließlich Beobachtungen über Lichtwirkung.* (Vgl. Journ. Gen. Physiol. **5.** 629; C. **1923.** III. 679.) Belichtung ist auf die Ionenabsorption von Nitella aus verd. Lsgg. sehr einflußreich, auch für das Eindringen von Br u. $NO_3$ in den Zellsaft. Ein Ion kann das Eindringen oder die Ggw. eines anderen Ions im Zellsaft hindern, wobei wahrscheinlich An- u. Kationen gleichgestellt sind. $SO_4$ u. $PO_4$ beeinflussen die Absorption von $NO_3$ weit weniger als Cl u. Br. (Journ. Gen. Physiol. **6.** 47—62. 1923. Berkeley, Univ. von Californ.) WF.

**E. Newton Harvey** und **Thomas F. Morrison**, *Die minimalste $O_2$-Konzentration zur Leuchtfähigkeit der Leuchtbakterien.* Sie beträgt 1 Teil $O_2$ auf 3700000000 ccm Seewasser. (Journ. Gen. Physiol. **6.** 13—19. 1923. Princeton, Univ.) WOLFF.

**T. J. Murray**, *Akzessorische Nährstoffe und die Nitritbakterien.* An Vitamin A u. B reiche Stoffe, die sich in frischer Erde, Hefeautolysat usw. finden, stimulieren Wachstum u. biolog. Energie der Nitritbakterien. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med **20.** 301—3. 1923. New Brunswick, RUTGERS Coll.; Ber. ges. Physiol. **20.** 343. Ref. SELIGMANN.) SPIEGEL.

**Silvio Rebello**, *Unlösliche Quecksilbersalze und Proteine.* (Vgl. BENEDICENTI u. REBELLO-ALVES, Arch. Intern. Pharm. **26.** 297; C. **1922.** III. 557.) *HgS* erwies sich als unl. in Eiweißlsgg. In steigendem Maße l. waren Hg, *HgCl*, *HgBr*, *HgJ* u. *HgO*. (C. r. soc. de biologie **88.** 1331—33. 1923. Lissabon.) LEWIN.

**Silvio Rebello**, *Über die oligodynamen Eigenschaften der schwer löslichen Quecksilberverbindungen.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. untersuchte die Diffusion der Hg-Ionen auf Gelosenährböden an *Hg*, *HgO*, *HgBr*, *HgJ*, *HgS*. In konzentr. Ausbreitung bewirkten alle Hg-Verbb. eine Hemmung des Bakterienwachstums. Nur HgS bewirkte keine Hemmung. Der Zeitfaktor u. die verschiedene Löslichkeit der

Hg-Salze kamen in den gewonnenen Ringbildern auf der Petrischale zum Ausdruck. Die größeren Diffusionskreise entsprechen nicht den Löslichkeitsverhältnissen der Hg-Salze in W., wie sie durch die Reihenfolge auf den Tafeln von LANDOLT u. BOERNSTEIN zum Ausdruck kommen. Die im Dunkeln gehaltenen Nährböden zeigen eine größere Ausbreitung der Diffusionskreise als die dem Lichte ausgesetzten. (C. r. soc. de biologie **88**. 1333—35. 1923. Lissabon.) LEWIN.

**Silvio Rebello**, *Die periodische Diffusion von unlöslichen Quecksilbersalzen und die Reaktion von Ammoniumsulfat auf formolhaltigem Nährboden.* (Vgl. vorst. Ref.) Durch Zusatz von $(NH_4)_2SO_4$ werden die Diffusionsbilder besonders scharf. Die Verschärfung der Kreise auf dem sulfo-formolhaltigen Nährboden stellt ein Analogon dar zu den period. Nd.-Bildungen in kolloidalem Milieu nach LIESEGANG u. a. (C. r. soc. de biologie **88**. 1336—38. 1923. Lissabon.) LEWIN.

**Michio Kusunoki**, *Über die baktericide Wirkung von Silberhydrosol.* Nach Vf. beruht die keimtötende Wrkg. kolloidaler Ag-Lsgg. auf Ggw. von Ag-Ionen, nicht auf ihrer kolloiden Verteilung. Die kolloiden Teilchen werden bei Kontakt mit $O_2$ leicht oxydiert, ein Teil des Ag geht in Lsg. u. wirkt so baktericid. Ggw. von $CO_2$ führt zur B. des leichter l. $Ag_2CO_3$ u. damit zu Steigerung der baktericiden Wrkg. (Journ. of biochem. **1**. 381—88. 1922. Tokyo, Univ.; Ber. ges. Physiol. **20**. 345. 1923. Ref. SELIGMANN.) SPIEGEL.

**A. D. Hirschfelder, Herman H. Jensen** und **W. W. Swanson**, *Die antiseptische Wirkung von Äthoxychinolin, Chitenin und H-Säure. 8-Äthoxychinolin* hat im Abtötungsvers. gegen Pneumokokken gleiche Wrkg. wie 8-Oxychinolin, es fehlt also eine Steigerung, wie bei Übergang von Hydrocuprein zu *Optochin* (Äthylhydrocuprein). Dieses zeigte sich den anderen genannten Verbb. erheblich überlegen. Es tötete Pneumokokken in Konz. 1 : 5000 in 5 Min., *Chinin* u. *Naphtholaminodisulfosäure* (H-Säure) erst bei 1 : 500, Chitenin selbst bei 1—100 in 10 Min. nicht immer. Streptokokken wurden abgetötet durch Optochin 1 : 1000 in 10 Min., Chinin u. Chitenin 1 : 1000 in 30 Min., Staphylokokken durch Chinin 1 : 200 in 10 Min., Chitenin 1 : 50 in 30 Min., H-Säure 1 : 500 in 10 Min. Für Coli- u. Typhusbacillen waren stärkere Konzz. u. längere Zeit erforderlich. Grampositive Kokken werden sonach auch durch das saure Chitenin leichter getötet als gramnegative Bacillen, was gegen die Allgemeingültigkeit der Churchmanschen Regel spricht. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. **20**. 402—5. 1923. Minneapolis, Univ. of Minnesota; Ber. ges. Physiol. **20**. 345. Ref. SCHNITZER.) SP.

**G. Proca**, *Besonderheiten des Lysins vom Bacillus coli.* (Vgl. C. r. soc. de biologie **88**. 909; C. **1923**. III. 1033.) In dest. W. erhält sich das lyt. Vermögen der Bacillen bei 37° wochenlang. Erhitzen auf 60° zerstört das Lysin nicht. *Glycerin* vernichtet es noch vor der Zerstörung des Bakteriophagen selbst. Mit Glycerin versetzte Kulturen produzieren kein Lysin mehr. Durch *A.* wird das Lysin extrahiert u. wirksam erhalten. *Formol* zerstört das lyt. Prinzip, eine 2%ig. NaFl-Lsg. bleibt aber bei 24-std. Kontakt mit den Bakterien ohne Einfluß. (C. r. soc. de biologie **89**. 274—75. 1923. Bukarest.) LEWIN.

**Ryoichi Koganei**, *Untersuchungen über die Fettsubstanzen der Tuberkelbacillen und ihre säurefeste Eigenschaft bei der Färbung.* Die Unterss. ergaben, daß die Säurefestigkeit ausschließlich auf dem in den Fettsubstanzen vorhandenen Kephalin beruht. (Journ. of biochem. **1**. 353—64. 1922. Tokyo, Univ.; Ber. ges. Physiol. **20**. 343—44. 1923. Ref. SELIGMANN.) SPIEGEL.

**Bartolomeo Bisbini**, *Über zwei Fadenpilze, die Knoblauchgeruch entwickeln.* Vorläufiger Bericht über 2 Fadenpilze aus Luft, die auf geeigneten As-haltigen Nährböden Knoblauchgeruch, nicht ganz so intensiv wie B. brevicaule, entwickeln. (Ann. d'Ig. **32**. 757—59. 1922. Modena, Univ.; Ber. ges. Physiol. **20**. 346. 1923. Ref. GÜNTHER.) SPIEGEL.

**Nagamichi Shibata**, *Zur Frage der Fettzersetzung einiger Saprophyten.* Im Gegensatze zu den fettzehrenden Schimmelpilzen (vgl. OHTA, Biochem. Zt-chr. **31.** 177; C. **1911.** II. 1226) griffen B. prodigiosus, B. proteus vulgaris*, B. pyocyaneus*, B. coli, Kartoffelbacillus*, B. subtilis, ein Hefepilz aus Darminhalt eines Kakkekranken*, Wasservibrio, Staphylo- u. Streptokokken das Organfett von Pferdefleischpulver oder in eiweißarmen Nährböden Mandelöl nicht oder kaum an. Nur die mit * haben vielleicht kleine Mengen Mandelöl aufgezehrt. (Journ. of biochem. 1. 249—60. 1922. Tokyo, Univ.; Ber. ges. Physiol. **20.** 345. 1923. Ref. WOLFF.) SP.

**W. C. de Graaff**, *Mikrobiologische Studien.* Zusammenfassende Darst. über das Problem der *Gärung* u. neuere Arbeiten zur zuckerfreien Gärung. (Pharm. Weekblad **60** 1268—80, 1314—21 u. 1330—36. 1924.) LEWIN.

**Ellis I. Fulmer** und **R. E. Buchanan**, *Studien über Giftigkeit.* Bei Einw. von *Phenol* oder Phenol + *A.* auf *Hefe* sind die Kurven der überlebenden Zellen, gemessen an ihrer Färbbarkeit mit Methylenblau, im allgemeinen keine logarithm. Kurven. (Journ. Gen. Physiol. **6.** 77—89. 1923. Ames, Jowa State Coll.) WOLFF.

**Katsumi Takao**, *Über den Abbau des d-Glucosamins durch Mikroorganismen.* Bei ca. 2 monatlicher Fäulnis von 20—30 g *Glucosamin* in glucosefreier Nährsalzlsg. (pro l 5,0 g NaCl, 2 g $KH_2PO_4$, 0,1 g $MgSO_4$, 1,0 g $(NH_4)_2CO_3$, 5,0 g $CaCO_3$) durch B. subtilis konnte die B. von ca. 1,8 g *Bernsteinsäure* u. wenig *l-Milchsäure* nachgewiesen werden. B. coli bildete *Bernsteinsäure* u. *d-Milchsäure*, B. prodigiosus nur l-Milchsäure. Erfolgt die Einw. des B. subtilis auf das Glucosamin in einer Lsg. von 10,0 g Hendersohnscher Phosphatmischung + 1,0 g KCl, 1,0 g $NH_4Cl$, 0,1 g $MgSO_4$ pro Liter, so entstand nur l-Milchsäure. (Ztschr. f. physiol. Ch. **131.** 307 bis 318. 1923. Kyoto, Univ.) GUGGENHEIM.

**Casimir Funk** und **Louis Freedman**, *Kann Hefe in einem chemisch reinen Medium wachsen?* Der wesentliche Inhalt ist bereits nach einer Veröffentlichung an anderer Stelle (Journ. biol. Chem. **56.** 851; C. **1923.** III. 1237) wiedergegeben. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. **20.** 311—13. 1923. New York City, Res. Lab. H. A. METZ; Ber. ges. Physiol. **20.** 343. Ref. SELIGMANN.) SPIEGEL.

**Zikes**, *Spalthefen-Hefen mit Sprossung auf breiter Basis.* Die Spaltung der Zellen der Schizosaccharomyceten betrachtet Vf. als eine Art Sprossung auf breiter Basis im Gegensatz zu den Sproßhefen, welche zuerst auf sehr schmaler Basis sprossen u. erst später, wenn die Tochterzelle eine gewisse Größe erreicht hat, zur B. einer Zellwand übergehen. Es ist eigentlich nur eine umgekehrte Ordnung in der Sprossung bezw. B. der Zellwand bei beiden Hefegruppen zu beobachten; die Notwendigkeit einer scharfen Trennung zwischen Schizosaccharomyceten u. Saccharomyceten liegt daher nicht vor. (Allg. Ztschr. f. Bierbrauerei u. Malzfabr. **52.** 1—2. Wien.) RAMMSTEDT.

## $E_3$ Tierchemie.

**Karl Rehsteiner**, *Eiweißkrystalle in den Nieren.* Tafeln u. Prismen verschiedener Form im Lumen der Harnkanälchen werden nach ihren mikrochem. Rkk. als Eiweißkrystalle angesprochen. Sie fanden sich bei einer Kranken mit Albuminurie, die unter Erscheinungen von Urämie starb. (Zentralbl. f. allg. Pathol. u. patholog. Anat. **33.** 449—55. 1923. Bern, Univ.; Ber. ges. Physiol. **20.** 324. Ref. BUSCH.) SPIEGEL.

**E. Abderhalden**, *Beitrag zur Kenntnis des Aufbaus der Spinnenseide.* 30 gr Spinnenseide wurden mit 70%ig. $H_2SO_4$ partiell hydrolysiert, das Hydrolysat nach Entfernung der $H_2SO_4$ mit $CH_3OH$ + HCl verestert, die Ester in Freiheit gesetzt u. abdest. Der Dest.-Rückstand wird mit Ä. ausgeschüttelt, in $CH_3OH$ aufgenommen u. stehen gelassen. Die abgeschiedenen Krystalle wurden aus Essigester umkrystallisiert. Es konnten *Glycyl-l-tyrosinanhydrid* u. *Glycyl-d-alanin-*

*anhydrid* isoliert werden. Aus der Mutterlauge des letzteren konnte eine krystallisierte Verb. isoliert werden, die *Tyrosin-* u. *Glutaminsäure* enthielt. (Ztschr. f. physiol. Ch. **131**. 281—83. 1923. Halle a. S., Univ.) GUGGENHEIM.

**H. Fischer** und **F. Kögl**, *Zur Kenntnis der natürlichen Porphyrine.* IV. Mitteilung. *Über das Ooporphyrin.* (III. vgl. H FISCHER u. SCHNELLER, S. 60.) Das von SORBY (Proc. Zool. Soc. of London **1875**. 351) als Oorhodein beschriebene Pigment der Vogeleischalen konnte aus 300 g Möveneiern, sowie aus Kiebitzeiern nach der Estermethode als krystallisierter *Porphyrindimethylester*, $C_{36}H_{42}O_4N_4$, isoliert werden. Die übrigen von SORBY spektroskop beschriebenen Farbstoffe — Oocyan, Yellow Ooxanthin, Rufous Ooxanthin — verbleiben in der Mutterlauge. Der Farbstoff liegt bereits ursprünglich als freies Porphyrin u. nicht als komplexe Metallverb. vor. Durch Einlagerung von Fe verwandelt sich der Ooporphyrinester in *Oohämin-dimethylester*, der sich mit Pyridin in das Hämochromogen verwandelt. Das Spektrum des Ooporphyrinesters ist gleich dem des Mesoporphyrinmethylesters, nur sind seine Banden nach Rot verschoben. Aus der Chloroformlsg. läßt er sich durch 25%ig. HCl nicht ausschütteln. Paramäcien werden nicht sensibilisiert. Spektroskop. konnte Ooporphyrin in Eischalen verschiedener anderer Vögel nachgewiesen werden, ebenso im Kot einer Möve, es fehlte jedoch in deren Federn, sowie auch in einem blauen Ei des Rotschwänzchens. Bei der Red. des Ooporphyrins tritt neben der sauren auch eine bas. Fraktion auf. Bei 1std. Bestrahlung mit der Bogenlampe erfolgte Grünfärbung unter Änderung des Spektralbildes u. Auftreten eines neuen Streifens von Rot zwischen 676,0—661,2. Konz. $HNO_3$ bewirkt Grünfärbung, Abbau erfolgt erst durch Mischsäure, ähnlich wie bei Mesoporphyrin. Aus diesem entsteht Methyl-äthylmaleinimid in schlechter Ausbeute. Es erscheint möglich, daß das Ooporphyrin phylogenet. u. vielleicht auch physiolog. eine Vorstufe von Urin- u. Koproporphyrin darstellt. In Karpfen- u. Hühnerblut findet sich nur gewöhnliches Hämin. — *Ooporphyrindimethylester*, $C_{36}H_{42}O_4N_4$. 20 g Schalen werden mit 35 ccm HCl gesätt. $CH_3OH$ + 65 ccm $CH_3OH$ extrahiert. Der Rückstand der Farbstofflsg. wird mit Soda alkal. gemacht, der Nd. ausgewaschen, getrocknet, mit Chlf. extrahiert, aus der konz. Lsg. fällt der Farbstoff mit PAe. Blättchen aus Chlf. + $CH_3OH$. Ausbeute 30 mg aus 300 g Schalen. F. unscharf bei 225—230°. Das komplexe Fe-Salz erhält man beim Kochen mit Fe-Pulver in Eg. Man versetzt mit Chlf. u. entmischt mit W. Der *Oohämindimethylester* kryst. beim Eindunsten der Chlflsg. 6-seitige Blättchen, krystallograph. u. spektroskop. Beschreibung vgl. im Original. (Ztschr. f. physiol. Ch. **131**. 241—61. 1923. München, Hochschule.) GUGGENHEIM.

**Shigezo Higashi**, *Serologische Untersuchungen über das Hämoglobin mit besonderer Berücksichtigung der praktischen Verwendbarkeit des „Hämoglobinopräcipitins“.* Hämoglobin wirkt als Antigen unter Produktion von Präcipitinen, komplementbindenden u. anaphylakt. Antikörpern, nicht von Lysinen oder Agglutininen. Es ist von Serumeiweiß in den antigenen Eigenschaften verschieden, zeigt deutliche Artspezifität u. Verwandtschaftsrkk. zwischen den einzelnen Hämoglobinarten. Durch kreuzweise Immunisierung können nahestehende Hämoglobinarten differenziert werden. (Journ. of biochem. **2**. 315—39. 1923. Tokyo, Univ.; Ber. ges. Physiol. **20**. 348. Ref. SELIGMANN.) SPIEGEL.

## $E_4$ Tierphysiologie.

**Oskar Holmbergh**, *Stärkespaltung durch tierische Amylasen.* (Vorläufige Mitteilung.) *Leberamylase* in Form von Glycerinextrakt aus trockenem Leberpulver, erhalten durch Aceton- u. Ä.-Behandlung gemahlener Leber, wird durch *Maltose* in ihrer Tätigkeit gehemmt. Versuchsbedingungen: Optimale Acidität: $p_H$ = 6,9, hergestellt durch 0,29 n-Phosphatpuffer; 25 ccm 2%ig. Stärkelsg. nach ZULKOWSKY

(Ber. Dtsch. Chem. Ges. 13. 1395), 1 ccm n-NaCl Lsg. Gesamtvol. 50 ccm, 37°. In Ggw. von 0,4 % Maltose bereits Hemmung der Rk.-Geschwindigkeit um ca. 32 %, in Ggw. von 3 % Maltose 75 %. Da das Fermentpräparat maltosehaltig, auch B. von Glucose, die in kleinen Konzz. viel schneller verläuft als in größeren, wodurch im 1. Fall die hemmende Wrkg. der Maltose geringer erscheint. Leberamylase scheint also gegen Maltose viel empfindlicher zu sein als Malzamylase. — Sorgt man durch Dialyse oder Vergärung der beim fermentativen Stärkeabbau entstehenden Maltose dafür, daß dieser Zucker sich nicht anreichern kann, so geht die Stärkeverzuckerung prakt. zu Ende. — Die Dialysierbarkeit „löslicher" Stärke wird zahlenmäßig festgelegt. 1 %ige Lsgg. werden in Kollodiumschläuchen gegen fließendes W. dialysiert u. die in der Innenfl. verbliebene Stärke nach Hydrolyse mit 2,5 % HCl als Glucose bestimmt. Von Zulkowskystärke waren nach 16 Stdn. 40,8 %, von Lintnerstärke 24,2 %, nach 40 Stdn. 31,2 % verschwunden. (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 8. Nr. 33. 1—5. 1923. Stockholm, Hochschule.) OHLE.

**A. L. Oversluys**, *Über das gegenseitige Verhalten einiger Pepsinarten.* Es wird auf die weitgehenden Verschiedenheiten der Pepsinsorten hinsichtlich der Eiweißauflösung u. des Verh. gegenüber HCl hingewiesen. (Pharm. Weekblad 60. 1218 bis 1220. 1923. Delft.) LEWIN.

**Shin Shima**, *Studien über Autolyse.* Die Autolyse erfolgt in blutfrei gewaschenem Leberbrei schneller u. umfangreicher als in bluthaltigem, wird durch $CO_2$ gefördert, durch $H_2$ u. $O_2$ gehemmt. Bzgl. [H'] bestehen 4 Optimalpunkte bei $p_H$ = 3,24; 7,15; 4,44; 6,25. Es werden eine Protease mit Optimum bei 3,24 u. eine Peptase mit Optimum bei 7,15 angenommen; die beiden anderen Punkte sollen der gemeinsamen Wrkg. beider Fermente entsprechen. Von Salzen hemmen NaCl, KCl, $MgCl_2$ u. $BaCl_2$, fördern $CaCl_2$ u. $AlCl_3$, hemmen u. fördern $Na_2SO_4$, Na-Citrat u. Ferrocyanid. (Journ. of biochem. 2. 1—26. 1922. Tokyo, Univ.; Ber. ges. Physiol. 20. 342. 1923. Ref. MISLOWITZER.) SPIEGEL.

**J. B. Collip**, *Glucokinin. Eine augenscheinliche Synthese eines Hypoglykämie erzeugenden Prinzips im normalen Tiere. Tierpassage des Prinzips* 3. Mitteilung. (Vgl. Nature 111. 571; C. 1923. III. 328.) Wenn defibriniertes Blut oder Serum von Kaninchen, bei denen durch Injektion gewisser Pflanzenextrakte Hypoglykämie erzeugt war, n. Tieren injiziert wurde, so trat bei diesen, in der Regel schon nach 24 Stdn., Hypoglykämie auf, die in dieser Weise auf eine anscheinend unbegrenzte Reihe von Tieren übertragen werden kann. Die gleiche Erscheinung findet sich bei Tieren, die durch Behandlung mit größten Dosen Insulin, durch Injektion von Guanidinsulfat, spontan (bei Ggw. von Coccidia oviforme in der Leber) oder durch längeres Hungern hypoglykäm. geworden sind. Dabei treten als Symptome der Hypoglykämie Schwäche, die zum Kollaps führen kann, Krämpfe u. Tod auf. Die Symptome können durch Zufuhr von Glucose bekämpft werden, treten dann nach wenigen Stdn. wieder auf, u., obwohl sie meist durch Glucose immer wieder zum zeitweiligen Verschwinden gebracht werden können, tritt schließlich doch der Tod ein. Das Prinzip, von dem in 0,05 ccm Passageblut eine für ein erwachsenes Kaninchen tödliche Dosis enthalten sein kann, wirkt auch noch nach Autoklavieren unter 15 Pfund Druck, ist dialysierbar, kann in wss. Lsg. durch Erhitzen über freier Flamme konz. werden, wird auch durch Wolframsäure nicht aus der Lsg. beseitigt, wohl aber durch $(NH_4)_2SO_4$. (Journ. Biol. Chem. 58. 163—208. 1923. Edmonton [Canada], Univ. of Alberta.) SPIEGEL.

**Henry J. John**, *Verteilung des Zuckers in Gesamtblut, Plasma und Körperchen; Durchlässigkeit der roten Blutkörperchen in diabetischen und nichtdiabetischen Fällen.* Gelegentlich der Prüfung auf Kohlenhydrattoleranz (vgl. Journ. Metabol. Res. 1. 497; C. 1923. II. 228) angestellte Unterss. zeigten bei Nichtdiabetikern meist stärkeres Ansteigen des Zuckergehaltes als im Plasma, bei Diabetikern umgekehrt.

In physiol. Salzlsg. mit 1% Zucker nehmen in 2 Stdn. die n. Körperchen weniger Zucker auf als diejenigen von Diabetikern. (Arch. of internal. med. **31**. 555—66. 1923. Cleveland, Cleveland clin.; Ber. ges. Physiol. **20**. 316. Ref. LESSER.) SPIEGEL.

G. Pezzali, *Untersuchungen über den Gehalt des Blutes an Stickstoff (Reststickstoff), Chloriden, Cholesterin, Fetten, Traubenzucker, Indikan und Calcium bei der Epilepsie.* Keine gesetzmäßige Änderung in Rest-N, bemerkenswerte Konstanz des Blutzuckers, unbeträchtliche Vermehrung von Cl, deutliche Verminderung von Cholesterin während des Anfalls mit folgender leichter Erhöhung, ähnlich bei Fett, in der Anfallszeit beträchtliche Zunahme von Ca im Blute (wahrscheinlich Verarmung in den Geweben), im Anfall oft Vermehrung von Indikan. (Rif. med. **39**. 433—37. 1923. Genua, Univ.; Ber. ges. Physiol. **20**. 314—15. 1923. Ref. LAQUER.) SPIEGEL.

Marie Parbon, *Der Calciumgehalt des Blutes thyreoidektomierter Tiere.* Die 1 Jahr nach der bei 6 Wochen alten Schafen vollzogenen Operation vorgenommene Unters. zeigte erhebliche Verminderung des Ca-Gehaltes im Blute gegenüber Kontrolltieren, Zeichen einer schweren Störung des Ca-Stoffwechsels, mit welcher verschiedene Symptome in Beziehung gebracht werden. (Endocrinology **7**. 311—12. 1923. Jassy, Klin. f. Nervenkrankh.; Ber. ges. Physiol. **20**. 314. 1923. Ref. STRAUSS.) SP.

S. Marino, *Beitrag zur Kenntnis der Aminosäuren des Blutes.* III. *Über die Aminosäuren des Blutes bei toxischer Anämie und beim Aderlaß.* (II. vgl. Arch. Farmacologia sperim. **36**. 56; C. **1923**. III. 1177.) Beim Aderlaß kann man eine Zunahme der Aminosäuren feststellen, wenn die Blutentnahmen sich in kurzen Zwischenräumen folgen; sonst findet eine Verringerung statt. Unter dem Einflusse hämolyt. Gifte nehmen die Aminosäuren in der Granularperiode ab, um in der Regenerationsperiode wieder anzusteigen. (Arch. Farmacologia sperim. **36**. 88—96. 1923. Rom.) GRIMME.

Ch. Achard, *Über die Wirkung von Harnstoff und einiger anderer Stickstoffverbindungen auf die roten Blutkörperchen.* (Vgl. DUVAL, C. r. soc. de biologie **88**. 1196; C. **1923**. III. 1372.) Harnstoff wirkt bei jeder Konz. hämolyt. *Methylharnstoff* zeigt diese Wrkg. noch, wenn die Mol.-Konz. der Umgebung die des Zellinneren weit übertrifft. Aber bei einer Konz. von ca. 48‰ tritt keine Hämolyse mehr ein. *Sulfoharnstoff* hatte die Grenze seiner hämolyt. Wrkg. bei einer Konz. von 32‰, *Allantoin* bei 8‰ u. *Kreatin* bei 4‰. Beststs. von $\Delta$ ließen erkennen, daß die Hämolyse nicht ausschließlich von der Erhöhung der Mol.-Konz. abhängt. Für Allantoin besteht wohl ein annähernder Parallelismus zwischen Hämolyse u. Mol.-Konz., aber Kreatin scheint bei niederer Konz. sogar antihämolyt. zu wirken. Auch Sulfo- u. *Athylharnstoff* hemmen unterhalb einer gewissen Konz. die Hämolyse, aber bei einer Gesamtmol.-Konz., die höher liegt, als der umgebenden Fl. im Körper entspricht. Sulfo- u. Methylharnstoff haben also einen Schwellenwert, wie NaCl, Allantoin u. Kreatin, nur ist dieser Schwellenwert weit höher als der letzterer Körper. Auch in Verss. mit hypoton. Lsgg. der genannten Substanzen mit wechselnden Mengen des antihämolyt. wirkenden NaCl wurde die leichte antihämolyt. Wrkg. der Substanzen festgestellt. (C. r. soc. de biologie **88**. 1279 bis 1282. 1923.) LEWIN.

Ch. Achard und J. Monzon, *Über die hämotoxolytische Wirkung von Harnstoff.* (Vgl. ACHARD, vorst. Ref.) Die vom osmot. Druck unabhängige Hämolysewrkg. des Harnstoffs wird durch NaCl gehemmt, u. zwar bei Konzz., die weit über die für n. u. patholog. Verhältnisse geltenden osmot. Drucke hinaus liegen. (C. r. soc. de biologie **89**. 69—70. 1923.) LEWIN.

Hermann Decker, *Ein Beitrag zur Hemmung der Natriumoleathämolyse durch das Serum bei verschiedenen Krankheiten, insbesondere bei malignen Tumoren.* Bestätigung der Befunde von KAHN u. POTTHOFF. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin

29. 169; C. 1923. II. 298.) (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 38. 174—80. 1923. Leipzig, Univ.) WOLFF.

**K. Blühdorn**, *Serumkalkbestimmungen bei Gesunden und Spasmophilen. (Untersuchungen über den Einfluß von Kalksalzen und Ammoniumchlorid.)* (Vgl. BLÜHDORN u. THYSSEN, Klin. Wchschr. 2. 78; C. 1923. III. 86.) Zufuhr von Ca-Salzen, auch organ., bewirkt bei spasmophilen u. n. Kindern vorübergehende, aber deutliche Erhöhung des Ca-Spiegels im Serum, Zufuhr von $NH_4Cl$ bei tetan. Säuglingen gleichfalls. Die Zunahme des Gesamt-Ca ging parallel mit einer Zunahme der [Ca"]. (Monatsschr. f. Kinderheilk. 24. 548—52. 1923; Ber. ges. Physiol. 20. 314. Ref. GYÖRGY.) SPIEGEL.

**Pio Mariano Polleri**, *Behinderung der hämolytischen Wirksamkeit der Albuminfraktion des Komplements durch Übersättigung mit Kohlendioxyd.* Da die Wirksamkeit des „Endstücks" durch Übersättigung mit $CO_2$ behindert wird, muß man nach so erfolgter Trennung der Eiweißkomponenten das Verschwinden des Überschusses aus dem Albuminanteil bis zur Bläuung von Lackmuspapier abwarten. (Pathologica 15. 132—35. 1923. Sampierdarena, Osp. civ.; Ber. ges. Physiol. 20. 351—52. Ref. SELIGMANN.) SPIEGEL.

**Frans de Potter**, *Über die Wirkung oxydierender Agentien auf Diphtherietoxin.* Das Toxin ist schwer oxydabel. Selbst *Ozon* u. $KMnO_4$ oxydieren erst in größeren Mengen. (C. r. soc. de biologie 89. 422—25. 1923. Gent.) LEWIN.

**W. Mestrezat**, *Glykorachie und Glykämie.* Im Einklang mit seinen früheren Unterss. u. im Gegensatz zu POLONOWSKI u. DUHOT fand Vf. das Verhältnis des Zuckergehaltes im Liquor (0,50—0,69) zu dem des Blutes variabel. (Presse méd. 31. 157—58. 1923; Ber. ges. Physiol. 20. 315—16. Ref. WEILAND.) SPIEGEL.

**C. H. Werkman**, *Immunologische Bedeutung der Vitamine.* III. *Einfluß des Vitaminmangels auf die Leukocyten und auf Phagocytose.* (I. u. II. vgl. Journ. of infect. dis. 32. 247. 255; C. 1923. III. 1289.) Bei Mangel an Vitamin A, in geringerem Grade auch bei Mangel an Vitamin B in der Nahrung besteht mäßige Leukopenie u. deutliche Verminderung der Phagocytose. Es ist zweifelhaft, ob diese Änderungen zur Erklärung der früher festgestellten erhöhten Infektionsempfindlichkeit genügen. (Journ. of infect. dis. 32. 263—69. 1923. Ames, Iowa State coll.; Ber. ges. Physiol. 20. 347—48. Ref. SELIGMANN.) SPIEGEL.

**J. Koopman**, *Einiges über Vitamin-C.* Nachprüfung von Bezsonoffs Rk. zum Nachweis des Vitamin-C, die als brauchbar angesehen wird. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 67. II. 2595—99. 1923. s'Gravenhage.) LEWIN.

**Domenico Liotta**, *Über experimentellen Skorbut.* III. *Die hämoleukocytären Veränderungen.* (II. vgl. Arch. Farmacologia sperim. 36. 1; C. 1923. III. 1180.) Tierverss. ergaben gleichmäßigen Rückgang der roten Blutkörperchen, Verringerung des Hämoglobins unter Steigerung der Leukocyten. Das ganze Krankheitsbild spricht für eine Lymphocytose in Verb. mit einer Mononucleose, Neutropenie u. Eosinophylie. (Arch. Farmacologia sperim. 36. 76—80. 1923. Rom.) GRIMME.

**J. Lopez-Lomba**, *Kaninchen bleiben bei Skorbut erzeugender Diät zeugungsfähig und halten ihre Jungen mit ihrer Milch bei normalem Wachstum.* (Vgl. LOPEZ-LOMBA u. PORTIER, C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 1682. 176. 1752; C. 1922. III. 181. 1923. III. 1105.) Aus dem oben angegebenen Befunde bei Tieren mit Avitaminose C schließt Vf., daß das Muttertier entweder Reserven von *Vitamin C* hat oder irgendwo im Organismus dieses Vitamin synthetisiert. (C. r. soc. de biologie 89 24—26. 1923.) LEWIN.

**E. Nobel** und **R. Wagner**, *Beeinflussung von experimentellem Skorbut durch Schilddrüsenfütterung.* Schilddrüsenfütterung vermag das Eintreten des experimentellen Meerschweinchenskorbuts zu beschleunigen. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 38. 181—90. 1923. Wien, Univ.) WOLFF.

**E. Remy** und **R. Kupfer**, *Über den bakteriellen Eiweißabbau in der Mundhöhle unter besonderer Berücksichtigung der Nitritbildung.* Die eiweißabbauende Tätigkeit der Bakterien des Speichels ist begrenzt; bei einer bestimmten Konz. der Eiweißabbauprodd. hört die Tätigkeit der Bakterien u. damit wohl auch ihre eigene Vermehrung auf. Ein totaler Abbau zu Aminosäuren findet nicht statt. — Das $NO_2$-Ion wurde durch B. von *α-Naphthylaminazobenzolsulfosäure* nachgewiesen; Absorptionsspektrum $\lambda = 555—495\ \mu\mu$, deutlich noch bei einer Verd. $> 1:100000$. Die Auswertung erfolgte colorimetr. durch eine solche Azofarbstofflsg. mit bekanntem $HNO_2$-Zusatz. Bei der B. der Nitrite im Speichel dürfte es sich lediglich um durch Oxydase hervorgerufene chem. Vorgänge handeln, wobei $NH_4$-Verbb. teilweise in Nitrite übergeführt werden. Der umkehrbare Prozeß wäre lediglich auf den Einfluß der Bakterien zurückzuführen. Die Art der Nahrung ist auf die Menge der Nitritbildung ohne Einfluß. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **38**. 102—12. 1923. Freiburg i. B., Univ.) WOLFF.

**Leopold R. Cerecedo** und **Carl P. Sherwin**, *Vergleichende Stoffwechselversuche mit gewissen aromatischen Säuren. V. Das Schicksal einiger Ringsubstitutionsprodukte von Phenylessigsäure in den Organismen von Hund, Kaninchen und Mensch.* (Vgl. SHIPLE u. SHERWIN, Journ. Biol. Chem. **53**. 463; C. **1922**. III. 1308.) Zur weiteren Aufklärung der entgiftenden Wrkg. des im menschlichen Organismus gebildeten Glutamins (vgl. SHIPLE u. SHERWIN, Journ. Americ. Chem. Soc. **44**. 618; C. **1922**. III. 933) sollte die Menge des im Harn nach Phenylessigsäure auftretenden Phenylacetylglutamins quantitativ bestimmt werden. Da die hierfür versuchten Verff. versagten, wurde untersucht, ob im Ringe substituierte Derivv. der Phenylessigsäure vielleicht geeignetere Glutaminderivv. im menschlichen Organismus bilden, u. sollte zugleich auch deren Verh. im Organismus niedrigerer Tiere geprüft werden. Benutzt wurden o-Nitro-, -Amino-, -Oxy- u. -Chlorphenylessigsäure u. 2,4-Dinitrophenylessigsäure. Von p-Nitro- u. -Oxyphenylessigsäure ist bereits früher (SHERWIN, Journ. Biol. Chem. **36**. 309; C. **1919**. I. 763. SHERWIN u. HELFAND, Journ. Biol. Chem. **40**. 17; C. **1920**. III. 696) gezeigt worden, daß sie den menschlichen Organismus unverändert passieren, im tier. aber teilweise umgewandelt werden. Von den neu untersuchten o-substituierten Phenylessigsäuren wurde nur die Chlorverb. beim Menschen umgewandelt, das entgiftende Agens ist hier aber nicht, wie erwartet wurde, Glutaminsäure, sondern Glykokoll, so daß die Verb. ebenso wie beim Hunde als *o-Chlorphenacetursäure* ausgeschieden wird. Nach *o-Aminophenylessigsäure* wurde aus dem Harn von Mensch u. Hund nur *Oxindol* (F. 122—126°), aus dem von Kaninchen *Acetyloxindol* (F. 124—126°) gewonnen.

*o-Chlorphenylacetylchlorid*, ölige Fl., $Kp._{12}$ 119—121°. — *o-Chlorphenacetursäure*, $C_{10}H_{10}O_3NCl$, aus dem vorigen u. Glykokoll in alkal. Lsg., Nadeln (aus W.), F. 135°, ll. in h. W., in A. u. Aceton, mäßig l. in Chlf. u. Essigester, fast unl. in Bzl., PAe. u. absol. Ä. (Journ. Biol. Chem. **58**. 215—24. 1923. New York, Fordham Univ.) SP.

**P. György**, *Die Säureausscheidung im Urin bei Rachitis und ihre therapeutische Beeinflussung. Beitrag zur Lebertran- und Strahlenwirkung.* Floride Rachitis geht mit einer erhöhten Säureausscheidung im Harn einher, die die titrierbare Acidität + $NH_3$-Ausscheidung oder letztere allein betrifft; sie hängt wohl mit dem verlangsamten intermediären Stoffwechsel des rachit. Organismus zusammen. Heilung der Rachitis mit Lebertran u. künstlicher Höhensonne führt meist zu einer Abnahme dieser Säureausscheidung. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **38**. 9—36. 1923. Heidelberg, Kinderklin.) WOLFF.

**Pietro Albertoni**, *Der Blutzucker und die schützende Funktion der Leber.* Zur Prüfung der Leberfunktion ist nur die Best. des Blutzuckers vor u. 1 Stde. nach der Verabreichung einer bestimmten Menge Glucose brauchbar. Bei einigen Fällen von Lebercirrhose wurde Hyperglykämie ohne Glucosurie nach Zuckerzufuhr ge-

funden, ebenso bei verschiedenen anderen Krankheitsfällen. Vf. hält die beim Gesunden fast vollkommene schützende u. regulierende Funktion der Leber für den Zuckerstoffwechsel für sichergestellt. (Policlinico, sez. med. **29.** 349—62. 1922. Bologna, Univ.; Ber. ges. Phys. **20.** 315. 1923. Ref. ISAAC-KRIEGER.) SPIEGEL.

**Katsumi Takao**, *Über die Thymolglucuronsäure.* Entgegen BLUM (Ztschr. f. physiol. Ch. **16.** 514) konnte bewiesen werden, daß das Thymol im Organismus des Hundes in gleicher Weise wie in dem des Menschen u. Kaninchens (vgl. KATSUYAMA u. HATA, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **31.** 2583; C. **98.** II. 1199) als *Thymolglucuronsäure* ausgeschieden wird. Sie ließ sich über das Pb-Salz isolieren u. als Dichlorthymolglucuronsäure identifizieren. (Ztschr. f. physiol. Ch. **131.** 304—6. 1923. Kyoto, Univ.) GUGGENHEIM.

**Wolfgang Heubner** und **Heinrich Rhode**, *Studien über Methämoglobinbildung.* II. Mitteilung. (I. vgl. HEUBNER, Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **72.** 241; C. **1923.** II. 796.) Es wird über Verss. von NICKEL (Dissertation, Göttingen 1921) bzgl. Wrkg. von *Chlorat* berichtet, nach denen die Methämoglobinbildung eine Teilerscheinung seiner gesamten Blutwrkg. ist, der sich eine davon unabhängige, wahrscheinlich kolloidchem. Rk. mit dem Eiweiß, auch der Stromatasubstanz, gesellt, u. bei konstanter Chloratmenge Erhöhung der Hämoglobinkonz. die Geschwindigkeit der Methämoglobinbildung steigert (vgl. R. L. MAYER, Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **95.** 351; C. **1923.** I. 1046). Da sich in diesen Verss. Unterschiede zwischen der Reaktionsweise des Chlorats u. der von *Nitrit*, *Ferricyanid* u. *Chinon* ergeben hatten, wurden jetzt weitere Verss. mit diesen Giften sowie mit *Hydroxylamin*, *Phenylhydroxylamin* u. *Aminophenol* angestellt. Es zeigten sich bei Einw. auf Blut bei den verschiedenen Stoffen bemerkenswerte Unterschiede. Bis $K_4Fe(CN)_6$ ging die Farbe ganz ins Braune mit Verschwinden der Oxyhämoglobinstreifen (O. S.), bei $NaNO_2$ u. p-Benzochinon blieb sie rotstichig, O. S. erkennbar, Methämoglobinstreifen (M. S.) schwächer als beim vorigen. Aminophenol bedingte nur langsam einsetzende Dunkelfärbung mit schwachem M. S. Von Phenylhydroxylamin bewirkten kleine Mengen braunrote Farbe mit schwachem M. S., größere vorübergehend auftretenden M. S., verwaschene O. S. u. violette Farbe. Durch Dialyse wurden die Differenzen der Färbung bei den verschiedenen Stoffen geringer, u. zwar allgemein durch Vermehrung des Methämoglobins, soweit eine solche noch möglich war, doch blieben Differenzen bestehen; eine wesentliche Bedeutung von Bakterien für diese konnte durch besondere Verss. ausgeschlossen werden. — Bei Verss. mit Methämoglobinlsgg., die durch Zusatz eines Methämoglobinbildners u. folgende Dialyse gewonnen waren, bei neuem Zusatz desselben oder eines anderen Hämoglobinbildners ergab sich große Ähnlichkeit in der Wrkg. von Ferricyanid u. Chinon, charakterist. Abweichung im Sinne von Verminderung des vorgebildeten Methämoglobins bei Nitrit u. Phenylhydroxylamin. *Stickoxydhämoglobin*, ob durch NO oder durch Nitrit gebildet, wird trotz seiner Widerstandsfähigkeit gegen Reduktionsmittel durch Behandeln mit einem indifferenten Gase ($H_2$) sowie durch Dialyse allmählich in seine Komponenten zerlegt. — Methämoglobin, Oxyhämoglobin u. Luft $O_2$ stehen in einem Gleichgewicht, wodurch sich die Rötung dialysierter brauner Methämoglobinlsg. bei Behandlung mit Luft erklärt. Das Gleichgewicht entspricht viel Oxyhämoglobin mit wenig Methämoglobin u. kann von beiden Seiten her erreicht werden. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **100.** 117—27. 1923. Göttingen, Pharmakol. Inst.) SPIEGEL.

**Rolf Meier**, *Studien über Methämoglobinbildung.* III. Mitteilung: *Chinon und Ferricyanid.* (II. vgl. vorst. Ref.) Die zwischen den Wrkgg. beider Substanzen auf Blutfarbstoff bei den Verss. von HEUBNER u. RHODE noch gefundenen Unterschiede verschwinden, wenn man die geringere Oxydationskraft des Chinons durch

entsprechende Erhöhung seiner Konz. ausgleicht. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **100.** 128—36. 1923. Göttingen, Pharmakol. Inst.) SPIEGEL.

**Wolfgang Heubner** und **Rolf Meier**, *Studien über Methämoglobinbildung.* IV. Mitteilung. (III. vgl. vorst. Ref.) Es wird nachgewiesen, daß sowohl *Hydrochinon*, wie *p-Aminophenol* u. *Hydrazobenzol* durch Luft-$O_2$ bei Ggw. des katalyt. wirkenden Blutfarbstoffs rasch oxydiert werden. Die Oxydationsprodd. der beiden ersten wirken für sich als intensive Methämoglobinbildner, besonders gegenüber reduziertem Hämoglobin, diejenigen des Hydrazobenzols nicht. Vielmehr erfolgt die B. von Methämoglobin durch Hydrazobenzol infolge Aktivierung des Luft-$O_2$ bei der Oxydation durch diesen; eine solche Aktivierung ist vermutlich auch bei der Wrkg. von Hydrochinon u. Aminophenol beteiligt. *Nitrosobenzol* verwandelt Oxyhämoglobin gleichzeitig teils in Methämoglobin, teils in reduziertes Hämoglobin. *p-Nitrosophenol* wirkt nur schwach hämoglobinbildend, *Azoxybenzol* bei Ggw. von $O_2$ gleichfalls, gegenüber reduziertem Hämoglobin gar nicht. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **100.** 137—48. 1923. Göttingen, Pharmakol. Inst.) SPIEGEL.

**W. Heubner, Rolf Meier** und **H. Rhode**, *Studien über Methämoglobinbildung.* V. Mitteilung. *Phenylhydroxylamin.* (IV. vgl. vorst. Ref.) Das eigentümliche Verh. des $\beta$-Phenylhydroxylamins, einerseits durch Einw. auf den Blutfarbstoff Methämoglobin zu bilden, andererseits fertiges Methämoglobin zu Hämoglobin zu reduzieren (vgl. II. Mitteilung), gab Anlaß zu eingehenderen Unterss., deren Ergebnisse in folgendem zusammengefaßt werden: 1. Bei der Rk. zwischen Oxyhämoglobin u. Phenylhydroxylamin wird der an jenem haftende $O_2$ außerordentlich rasch „aktiviert" u. führt mit entsprechender Geschwindigkeit gleichzeitige Oxydation des Hämoglobins zu Methämoglobin u. des Phenylhydroxylamins zu Azoxybenzol herbei. — 2. Überschüssiges Phenylhydroxylamin reduziert sekundär das gebildete Methämoglobin zu Hämoglobin. — 3. Bei nicht sehr großem Überschuß an Phenylhydroxylamin kann auf die Rk. 2 eine dritte Umwandlung folgen, insofern von neuem Methämoglobin auftritt, wenn auch stets in weit geringerem Ausmaß als bei der ersten. Vermutlich kommt dabei nach Verbrauch des Phenylhydroxylamins das in der Lsg. angesammelte $H_2O_2$ zur Geltung, daneben auch Azoxybenzol. — 4. In Lsgg. von reduziertem Hämoglobin bewirkt Phenylhydroxylamin keine Farbänderung, besonders keine B. von Methämoglobin. Da sich aber das Gemisch bei Berührung mit Luft anders verhält als Gemische von Oxyhämoglobin u. Phenylhydroxylamin, so scheint doch irgendeine Rk. zwischen beiden Verbb. einzutreten. — Mit Rücksicht auf Unterss. von LIPSCHITZ (Ztschr. f. physiol. Ch. **109.** 189; C. **1920.** III. 261) wurde noch die Wrkg. von *m-Nitrophenylhydroxylamin* untersucht. Sie ist prinzipiell ähnlich derjenigen des Phenylhydroxylamins, aber wesentlich schwächer. Daneben kann, wohl durch Vermittelung der Nitrogruppe, eine zweite Rk. an reduziertem Hämoglobin ausgel. werden, indem dieses zum Teil in Methämoglobin u. weiter in eine Substanz mit Doppelstreifen im Gelben u. Grünen (reines Oxyhämoglobin, reines NO-Hämoglobin oder Gemisch beider?) übergeführt wird. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **100.** 149—61. 1923. Göttingen, Pharmakol. Inst.) SPIEGEL.

**Carl Bachem**, *Sammelreferat aus dem Gebiete der Pharmakologie.* (*Januar bis September 1923*) (Vgl. Zentralblatt f. inn. Med. **44.** 177; C. **1923.** I. 1336.) Bericht über die Literatur dieses Zeitraums. (Zentralblatt f. inn. Med. **44.** 369—81. 385—96. 561—73. 577—86. 725—40. 753—62. 1923. Bonn.) WOLFF.

**France Gueylard**, *Über die Resistenz von Stichlingen gegenüber Schwankungen im Salzgehalt.* (Vgl. GUEYLARD u. DUVAL, C. r. soc. de biologie **87.** 969; C. r. d. l'Acad. des sciences **175.** 1243; C. **1923.** I. 1405. 1462.) Bei plötzlichem Übergang in salzhaltiges W. vertragen die Fische Konzz. bis zu 50‰ NaCl, bei allmählicher

Gewöhnung bis zu 80‰. Die Resistenz war in Meerwasser höher als in anderem W. mit entsprechender Salz-Konz. (C. r. soc. de biologie **89**. 78—80. 1923.) LEWIN.

**A. F. Hecht**, *Pharmakodynamische Untersuchungen an der lebenden Haut.* IV. *Die pharmakodynamische Cutanreaktion.* (III. vgl. v. GROER, STÜTZ u. TOMESZEWSKI, Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **33**. 147; C. **1923**. III. 872.) Die Cutanrk. gibt mit 1%ig. *Adrenalin-* oder *Methylamidoacetobrenzcatechin*chlorhydratlsg. deutliche Erblassung, mit 1%ig. *Morphinlsg.* Quaddelbildung u. Hautrötung. Diese Rkk. sind in hyperäm. Bezirken herabgesetzt. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **38**. 113—122. 1923. Wien, Univ.) WOLFF.

**Adolf F. Hecht**, *Pharmakodynamische Untersuchungen an der lebenden Haut.* V. *Die Allergie der menschlichen Haut gegenüber primären Giften und die Morphinempfindlichkeit nach Morphingebrauch.* (IV. vgl. vorst. Ref.) Eine einmalige *Morphin*injektion (0,02 g) setzt die Morphinempfindlichkeit der Haut herab u. steigert sie dann. Die *Atropin*empfindlichkeit verhält sich eher entgegengesetzt. Einmalige Atropininjektion (0,001 g) steigert zwar die Atropinempfindlichkeit, läßt aber die Morphinempfindlichkeit auf der Höhe der Wrkg. unbeeinflußt. Morphinabusus setzt die Morphinempfindlichkeit der Haut herab. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **38**. 123—30. 1923. Wien.) WOLFF.

**Heinrich Kogerer**, *Pharmakodynamische Untersuchungen an der lebenden Haut.* VI. *Die Erfahrungen mit der Hechtschen allergischen Morphiumreaktion bei Morphinisten.* (V. vgl. vorst. Ref.) Die Beobachtungen der V. Mitt. werden an 29 Morphinisten bestätigt. Ein Teil dieser Kranken läßt einen Wiederanstieg der Morphinempfindlichkeit während der Abstinenzperiode erkennen. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **38**. 131—36. 1923. Wien, Univ.) WOLFF.

**I. Snapper**, *Erfahrungen mit Insulin.* Kasuistik mit Bestätigung der bekannten klinischen Wrkg. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde **67**. II. 2191—206. 1923. Amsterdam.) LEWIN.

**P. Ruitinga** und **B. K. Boom**, *Über Insulin.* Kasuistik. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde **67**. II. 2188—90. 1923. Amsterdam.) LEWIN.

**E. Laqueur**, *Mitteilungen über die Behandlung mit Insulin.* (Vgl. LAQUEUR u. SNAPPER, Nederl. Tijdschr. Geneeskunde **67**. I. 2902; C. **1923**. IV. 931.) Es wird auf die zahlreichen guten Erfolge mit Insulin niederländischer Herkunft hingewiesen. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde **67**. II. 2162—63. 1923. Amsterdam.) LE.

**A. A. Hymans van den Bergh** und **A. Siegenbeek van Heukelom**, *Vorläufige Ergebnisse der Insulinbehandlung.* Es wird auf die prompte Einstellung des Kohlenhydratstoffwechsels auf die Norm hingewiesen. Im Durchschnitt genügt 1 Einheit Insulin, um 1—3 g Kohlenhydrat zur Verbrennung zu bringen. Mit 10 bis 40 Einheiten Insulin konnte der Patient bei gewöhnlicher Diät frei von Glykosurie bleiben. Die Hypoglykämie vermeidet man, indem man die Injektionen zur Zeit der Mahlzeiten verabfolgt. Bei Coma sind 50—80 Einheiten nötig. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde **67**. II. 2154—61. 1923. Utrecht.) LEWIN.

**L. Polak Daniels** und **J. Doyer**, *Erfahrungen mit Insulin.* Bericht über günstige Wrkg. amerikan. wie niederländ. Präparate. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde **67**. II. 2164—87. 1923. Groningen.) LEWIN.

**Curt Oehme** und **Karl Wimmers**, *Wirkung von Duodenalschleimhautextrakten (Secretin) auf den Blutzucker.* Im Secretin (Extrakt der Duodenalschleimhaut) finden sich Stoffe, die vorübergehend den Blutzucker bei Hund u. Kaninchen herabsetzen u. die Blutzuckerkurve bei intravenöser Glucosezufuhr abflachen. Nach diesen Verss. u. nach solchen mit Peptonfütterung am Hund ist das Verh. des Blutzuckers nach Glucosegaben nicht immer das beste oder auch nur ein korrektes Maß für die Zuckerverwertung u. den gesamten Kohlenhydratstoffwechsel. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **38**. 1—8. 1923. Bonn, Univ.) WOLFF.

**Julius Schmidt**, *Aus dem Gebiet des Zusammenhanges zwischen chemischer Konstitution und physiologischer Wirkung. Weitere cyclische Analoga des Atophans.* Die Äthylenkette im Tetrophan kann um ein $CH_2$-Glied verlängert werden, ohne daß die pharmakolog. Wrkg. eine wesentliche Änderung erleidet; durch eine Verzweigung dieser Kette kann die Tetrophanwrkg vielleicht erheblich gesteigert werden. — *Neue Kodeinderivate.* Dicodid u. Eukodal werden kurz besprochen. (Schweiz. Apoth.-Ztg. **61**. 705—6. 1923. Stuttgart.) DIETZE.

**Paul Saxl** und **Robert Heilig**, *Über die Novasuroldiurese.* Novasurol verursacht beim n. Hund initiale Hydrämie u. Blut-NaCl-Vermehrung, bald danach Bluteindickung u. NaCl-Verminderung; außerdem bewirkt es starke Harnvermehrung u. NaCl-Ausfuhr. An dem mit $UO_2(NO_3)_2$ vorbehandelten Hund kann das durch Novasurol extrarenal mobilisierte W. u. NaCl in einem bestimmten Stadium der U-Wrkg. stundenlang im Blute nachgewiesen werden, womit ein exakter experimenteller Beweis für den extrarenalen Angriffspunkt des Novasurols erbracht ist. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **38**. 94—101. 1923. Wien, I. med. Klin.) WOLFF.

**Attilio Busacca**, *Experimentelle Untersuchungen über „nitritoide Krisen" durch Arsenobenzole. II. Die Prüfung „in vitro". Versuche mit Neosalvarsan und mit einigen löslichen Natriumsalzen.* (I. vgl. Arch. Farmacologia sperim. **36**. 37; C. **1923**. III. 1191.) Reagensverss. durch Überschichten von Blutserum mit der gleichen Menge der auszuprobenden Lsg. ergaben bei 10% Bzl., 1% Na-Kakodylat, 5% Na-Benzoat u. 5% Na-Persulfat Ringbildungen bezw. Fällungen. Bei Neosalvarsanlsgg. verschiedener Konz. traten oftmals die gleichen Erscheinungen auf, ließen sich jedoch durch Zusatz von NaBr, Natriumsalicylat, -hyposulfit, -phosphat, NaCl, $NaHCO_4$ u. $NaNO_3$ aufheben. (Arch. Farmacologia sperim. **36**. 106—12. 121—28. 1923. Rom.) GRIMME.

**G. L. Schkawera** und **A. I. Kusnetzow**, *Versuche an isolierten Nebennieren.* Die Gefäße der isolierten Nebennieren erweitern sich auf *Coffein*, bei Drucksteigerung der Durchströmungsfl. sowie bei Erhöhung der Temp. *Adrenalin*, *Histamin*, *Strophanthin*, *Nicotin*, *$BaCl_2$* wirken nur schwach oder gar nicht verengernd, Adrenalin erweitert sie sogar manchmal. In der Ringer-Lockelsg. finden sich nach Durchströmung eine *adrenalin-* u. eine *muscarin*ähnliche Substanz. Erstere hat pharmakolog. u. colorimetr. die gleichen Eigenschaften wie Adrenalin, ist aber mit diesem nicht völlig ident. (schwächere Zers. u. Oxydation in alkal. Lsg., länger anhaltende Wrkg. auf Gefäße u. Herz als bei reiner Adrenalinlsg.). Die muscarinähnliche Substanz wird in ihrer Wrkg. oft von der adrenalinähnlichen überdeckt; sie wird vermutlich von der Nebennierenrinde ausgeschieden. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin **38**. 37—66. 1923. Petersburg, Mil.-med. Akad.) WOLFF.

**D. Murray Lyon**, *Die Absorption von Adrenalin.* Subcutan zugeführtes Adrenalin wird gewöhnlich schnell absorbiert, wahrscheinlich durch die Lymphbahnen, u. zwar ist die Schnelligkeit von der Zirkulation abhängig. Die Menge des nicht absorbierten, des im Kreislauf u. des im Gewebe befindlichen Adrenalins kann aus Blutdruckkurven entnommen werden. (Journ. Exp. Med. **38**. 655—65. 1923. Edinburgh, Univ.) WOLFF.

**B. A. Houssay**, *Über die lokale Wirkung der Schlangengifte.* (Vgl. HAUSSAY u. NEGRÉTÉ, C. r. soc. de biologie **87**. 828; C. **1923**. I. 982.) Es besteht kein Parallelismus zwischen der lokalen Wrkg. mit dem hämolyt. wie gerinnungshemmenden Vermögen der Gifte. In engem Zusammenhange miteinander stehen Proteolyse in vitro, Kinasewrkg. auf Trypsinogen u. die Entstehung von Hämorrhagien. (C. r. soc. de biologie **89**. 55—56. 1923. Buenos-Aires.) LEWIN.

**Ernst Deußen**, *Zur Frage der Giftwirkung von Fluor- und Kieselfluorverbindungen.* Bericht über die Arbeit des Vfs. (Dtsch. Ztschr. f. d. ges. gerichtl. Medizin **2**. 141; C. **1923**. I. 1336). Über die Giftwrkg. der kieselflußsauren Verbb. lag bis

1906 noch kein Beobachtungsmaterial vor, erst 1920 wurden Vergiftungsfälle mit tödlichem Ausgange mitgeteilt. Wenn F in Mengen von bis 0,014% in getrockneten pflanzlichen Nahrungsmitteln vorkommt, so könnten diese nicht beanstandet werden. (Pharm. Ztg. **68**. 906. 1923. Leipzig, Univ.) DIETZE.

**A. Richaud und Fernand Mercier**, *Über die krampferregende und letale (intravenöse) Dosis von Cocainchlorhydrat beim Hunde.* Der Mittelwert für die krampferregende Dosis betrug 0,02 g, die letale Dosis lag bei etwa 0,012 pro kg Tier. (C. r. soc. de biologie **89**. 74—76. 1923.) LEWIN.

**A. Sartory, F. Piechaud und C. Rudeau**, *Über chronische durch ein Oosporon und eine Hefe verursachte Angina.* (Vgl. C. r. soc. de biologie **88**. 437; C. **1923**. I. 1463.) Isoliert wurden in dem Krankheitsfalle eine Hefe u. der Pilz Oospora, deren Virulenz im Tiervers. festgestellt wurden. (C. r. soc. de biologie **89**. 43—45. 1923. Straßburg.) LEWIN.

**Robert A. Strong**, *Eine vergleichende Untersuchung mehrerer quantitativer Bestimmungsmethoden der reduzierenden Substanz in der Cerebrospinalflüssigkeit.* Das Verf. von LEWIS u. BENEDICT erfordert ein Dubosqsches Colorimeter, das einfachere von EPSTEIN ein Mikrosaccharimeter, die Methylenblaumethode von KASAHARA u. HATTORI ist auch in weniger gut ausgestatteten Laboratorien durchführbar, gibt dabei rasch befriedigende Resultate. (Arch. of pediatr. **39**. 431—35. 1922. Tulane Univ. [Louisiana]; Ber. ges. Physiol. **20**. 315. 1923. Ref. NEURATH.) SP.

## G. Analyse. Laboratorium.

**T. H. Taylor**, *Verbesserte Form einer Pipette.* Für kleine Flüssigkeitsmengen oder zum Handhaben mkr. Organismen eignet sich eine U-förmig gebogene Pipette, deren Gummiverschluß am einen Ende nahe an das oberhalb der Ausflußöffnung erweiterte andere Ende zu liegen kommt. An der Erweiterung befindet sich ein Luftloch, das bei richtiger Lage die Wrkg. des Gummiverschlusses durch den geringsten Druck zu regulieren gestattet. Die aus Thermometerglas gefertigte Pipette liefern REYNOLDS and BRANSON, Ltd., Leeds. (Nature **113**. 84. Leeds, Univ.) MUGDAN.

**J. Zamaron**, *Capillarphänomene.* Der Vf. empfiehlt für die Volumetrie opaker Lsgg., *Milch* etc., *Spezialbüretten* etc., die für die Ablesung des oberen Meniskusrandes kalibriert sind. (Bull. Assoc. Chimistes de Sucr. et Dist. **41**. 69—70. 1923.) MANZ.

**Howard E. Batsford**, *Analyse von Salzgemischen mit der Gefrierpunktsmethode.* Bericht über die Brauchbarkeit der Methode von LAUTSBERRY u. PAGE erläutert an den Beispielen $NaCl \cdot CaCl_2$ u. $NaCl \cdot CaCl_2 \cdot KCl$. (Ind. and Engin. Chem. **15**. 1272—73. 1923. Utica [N. Y.].) GRIMME.

**J. M. Nelson und David Percy Morgan jr.**, *Collodiummembranen von hoher Durchlässigkeit.* Die „Feuchtigkeit", d. h. der in der Membran noch vorhandene Gehalt an Lösungsm., wird, auf g trockenes Collodium bezogen, als „Grad" bezeichnet u. durch direkte Wägung bestimmt. Dadurch wird das Arbeiten mit viel dünneren Membranen möglich, als wenn man nach WALPOLE (Biochemical Journ. **9**. 284; C. **1916**. II. 1173) die Dicke bestimmt. Es zeigte sich, daß der Übergang von zäher Fl. zu starrer Gallerte ganz plötzlich ist, so daß es möglich wird, den Grad der Membran im Augenblick der Gelbildung, den „anfänglichen Gelgrad", zu messen. Dadurch wird es möglich, die Tendenz eines gegebenen Sols zur B. von Gel zu ermitteln, u. wird ein direkter Weg zur Erforschung der für B. von Gelen hohen Feuchtigkeitsgrades u. daher auch hoher Durchlässigkeit günstigen Bedingungen gewiesen. Auf dieser Grundlage wurden die besten Konzz. von Collodium u. A. für die gewöhnlichen Lsgg. ermittelt u. werden nunmehr mittels besonderer Technik Membranen von ausreichender Stärke u. fast dreimal so großer

Durchlässigkeit als alle bisher angegebenen hergestellt; auch können Serien von jedem gewünschten Grade, soweit er oberhalb der nötigen Festigkeitsgrenze bleibt, gewonnen werden. Es läßt sich damit ein verhältnismäßig einfacher Druckfiltrationsapp. konstruieren, dessen Brauchbarkeit an Verss. mit *Invertaselsgg.* gezeigt wird. (Journ. Biol. Chem. **58.** 305—19. 1923. New York, Columbia Univ.) SP.

**H. G. Bungenberg de Jong**, *Ein einfacher dauernd wirkender Apparat zur Reinigung kolloidaler Gele.* Ein App. zur Entfernung diffundierender Elektrolyte aus kolloidalen Gelen durch dauerndes Auswaschen mit dest. W. wird beschrieben, u. die Ergebnisse bei der Reinigung von „Bestem Agar" aus The British Drug Houses, Ltd. mit verschiedenen Mengen W. bei 18, 40 u. 60° werden mitgeteilt. (Rec. trav. chim. Pay-Bas **42.** 1074—76. 1923. Utrecht, VAN'T HOFF-Lab.) JOSEPHY.

**George E. Holm** und **George R. Greenbank**, *Ein gasdichter Rührer.* Der an einem Bilde beschriebene App. geht in ein Glasrohr aus, welches kurz über der Fl. ein enges Loch hat. Bei schnellem Rühren dringt das über der Fl. stehende Gas durch dies Loch u. tritt durch die Rührerflügel wieder in die Fl., wodurch ein beständiges Durcheinandermischen der Fl. gewährleistet wird. (Ind. and Engin. Chem. **15.** 1134. 1923. Washington [D. C.].) GRIMME.

**Edith H. Nason**, *Apparat zur fraktionierten Destillation.* Beschreibung eines Destillationsvorstoßes, welcher unten einen Zweiwegehahn hat, welcher bei der ersten Stellung die Verbindung mit dem Rezipienten, in der zweiten Stellung mit der Außenluft herstellt. (Ind. and Engin. Chem. **15.** 1188. 1923. Urbana [Ill.].) GR.

**Normann R. Campbell, Bernard P. Dudding** und **John W. Ryde**, *Ein Ersatz für das Mc Leodsche Manometer.* Hinweis auf das Piranische Manometer (eine gewöhnliche Vakuumglühlampe) u. dessen spezielle Anwendungsmethode, nebst vernichtender Kritik des Mc Leodschen Manometers. (Nature **112.** 651. 1923. Wembley.) K. WOLF.

**L. Heinz**, *Über die Änderung der Farben in anorganischen Farblösungen.* Unter Bezugnahme auf seinen Artikel über die colorimetr. $p_H$-Best. (Ztschr. f. ges. Brauwesen **46.** 77; C. **1923.** IV. 486) bemängelt Vf. weiterhin die „MICHAELIS-Reihen" u. auch die von LAMPE (Wchschr. f. Brauerei **39.** 235; C. **1923.** II. 48.) vorgeschlagenen $K_2Cr_2O_7$ u. $Co(NO_3)_2$-Lsgg., da sämtliche dieser Fll. nicht haltbar bezw. nicht lichtecht seien. Vf. benutzt wieder, solange keine bessere u. wirklich haltbare Farblsg. gefunden ist, die früher gebräuchlichen Jodkaliumslsg. (Wchschr. f. Brauerei. **40.** 215—16. 1923.) RAMMSTEDT.

**Le Roy W. Mc Cay**, *Ein neues Lichtfilter.* Eine Lsg. von 310 g krystallisiertem Chromalaun in 1 l W. absorbiert bei 4,7 cm Schichtdicke vollkommen das Na-, Li-, Sr-, Ca- u. Ba-Licht, während es das von K, Cs u. Rb hindurchläßt. Vf. benutzt prismat. Glasgefäße von 10 cm Höhe u. 4,7 cm Seitenkante, die mit Korkstopfen verschlossen sind. Man hält das Filter aufrecht dicht ans Auge u. 5 bis 6 cm von der Bunsenflamme entfernt. Die Lsg. ist unbegrenzt haltbar. Bei unl. Silicaten kann man auf K prüfen, indem man das fein gepulverte Material entweder mit Gips oder 4 Teilen $CaCO_3$ u. 1 Teil $NH_4Cl$ mischt, mit W. zu einer dicken Paste anrührt u. in der Schleife eines Pt-Drahtes in der Bunsenflamme erhitzt. Die Flammenfärbung wird durch das Filter beobachtet. (Journ. Americ. Chem. Soc. **45.** 2958. 1923. Princeton [New Jersey].) HERTER.

**Arnaud de Gramont**, *Praktische Methoden der Spektralanalyse zur Identifizierung der Elemente.* Illustrierte Wiedergabe eines Vortrags. Es werden lediglich Funken- u. Flammenspektren unter Ausschluß des ultraroten u. äußersten ultravioletten Gebiets besprochen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **33.** 1693—1731. 1923. Paris.) REIHLEN.

**J. Brentano**, *Eine neue Methode der Krystallpulveranalyse durch X-Strahlen.* Es wird eine Abänderung der Anordnung nach DEBYE-SCHERRER beschrieben, dad. gek., daß eine dünne Pulverschicht u. ein Strahlenbündel mit größerem Öffnungswinkel benutzt werden. (Nature **112**. 652. 1923. Manchester, Univ.) K. WOLF.

**H. Franke**, *Über eine eigenartige Meßdifferenz bei der Prüfung von Röntgenschutzstoffen.* Die von Firma C. H. F. MÜLLER hergestellten Schwerspatplatten, die die üblichen Bleiwände ersetzen sollen, haben eine prozentuale Schutzwrkg. von 15% Pb für die 75 mm starke Platte u. nur 7% Pb für die 60 mm dicke Platte. (Physikal. Ztschr. **24**. 474—75. 1923. Hamburg.) BIKERMAN.

**Hermann Behnken, Georg Jaeckel** und **Walther Kutzner**, *Der Geigersche Spitzenzähler als hochempfindliches Reagens auf Röntgenstrahlen.* Da der Geigersche Spitzenzähler (Verhandl. Dtsch. Physik. Ges. **15**. 534 [1913]) einzelne Elektronen merken u. registrieren läßt, so kann er auch dazu verwendet werden, einzelne Röntgenquanta zu zählen. Vorläufige Verss. ergaben eine Proportionalität zwischen der Röntgenlichtstärke u. der Stoßzahl des Spitzenzählers. (Ztschr. f. Physik **20**. 188—90. 1923. Berlin, Landw. Hochschule u. Charlottenburg, Phys.-techn. Reichsanstalt.) BIKERMAN.

**G. Frederick Smith**, *Die Anwendung der Bromate in der Maßanalyse.* III. *Die Bestimmung des Bromats in Gegenwart von Ferrieisen.* (II. vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **45**. 1427; C. **1923**. IV. 973.) Die Best. von Bromaten in Ggw. von $Fe^{III}$ wurde untersucht, wobei sich drei Verff. als brauchbar erwiesen. 1. Das jodimetr. Verf. Die Lsg. wird mit verd. $H_3PO_4$ u. der Lsg. von $Na_4P_2O_7$ versetzt, wodurch das $Fe^{III}$ in das komplexe Diphosphatoferriion übergeht, aus dem nur wenig $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen abgespalten werden. Beim Zusatz von KJ wird das $J'$-Ion durch das $BrO_3'$-Ion in kurzer Zeit zu $J_2$ oxydiert, welches durch $Na_2S_2O_3$ bestimmt wird. Die Geschwindigkeit, mit der das Bromat durch KJ bei Ggw. wechselnder Mengen $H_3PO_4$ reduziert wird, wurde bestimmt, ebenso die beim Zusatz wachsender Mengen $Fe^{III}$ notwendigen Änderungen der Konz. der Lsgg. von $H_3PO_4$ u. von $Na_4P_2O_7$. 2. Das Oxalat-Permanganatverf. Das Bromat wird durch die mit $H_2SO_4$ versetzte sd. Lsg. von $Na_2C_2O_4$ in Ggw. von $Hg(ClO_4)_2$ reduziert:

$$3H_2C_2O_4 + KBrO_3 \longrightarrow 6CO_2 + KBr + 3H_2O.$$

Der Überschuß von $Na_2C_2O_4$ wird in der noch h. Fl. durch $KMnO_4$ bestimmt. 3. Das Ferrosulfat-Permanganatverf. beruht auf dem Vorgang:

$$6FeSO_4 + KBrO_3 + 3H_2SO_4 = 3Fe_2(SO_4)_3 + KBr + 3H_2O.$$

Die Lsg. wird mit der titrierten Lsg. von $FeSO_4$ u. mit $HClO_4$ oder, weil dann die Färbung durch $Fe^{III}$ verschwindet, besser mit $H_3PO_4$ versetzt. Der Überschuß von $FeSO_4$ wird in der k. Fl. durch $KMnO_4$ bestimmt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **45**. 1666—75. 1923. Urbana [Ill.], Univ.) BÖTTGER.

**W. Manchot** und **F. Oberhauser**, *Über Bromometrie als Ersatz für Jodometrie.* $As_2O_3$ kann mit Br gel. in W., HCl oder KBr gut titriert werden, wenn man die Br-Lsg. zufließen läßt, in kleinen Stöpselflaschen mit enger Öffnung titriert, wenn man dem Rk.-Gemisch, in welchem Br auftritt, von vornherein HCl (event. auch KBr) zufügt u. die Hauptmenge Br durch überschüssige $As_2O_3$ auf einmal fortnimmt u. mit Br zurücktitriert. Zur Herst. einer Br-HCl-Lsg. benutzt man am besten 20—22%ig. HCl; Indicator 2‰ig. Indigocarminlsg. Für wss. Lsgg. eignen sich auch Malachitgrün u. Krystallviolett, die zweckmäßig erst gegen Ende der Titration zugesetzt werden. Bei den prakt. in Betracht kommenden Konzz. findet eine Red. des gebildeten $As_2O_3$ durch HBr nicht statt. Auch mit *Thiosulfat* läßt sich Br titrieren (Helianthin als Indicator), wenn man der wss. Br-Lsg. 20% HCl zufügt, nach der Gleichung:

$$Na_2S_2O_3 + 8Br + 5H_2O = Na_2SO_4 + H_2SO_4 + 8HCl.$$

Best. von *Chlorkalk*: Lsg. zu einer Mischung von 30 ccm 0,2-n. KBr + 30 ccm

15%ig. HCl zufließen lassen, mit 0,1-n. $As_2O_3$-Lsg. titrieren; ebenso NaOCl. Best. von *$MnO_2$* u. *$PbO_2$*: entweder durch h. HCl gebildetes $Cl_2$ in angesäuerte KBr-Lsg. leiten oder direkt in $As_2O_3$-Lsg. u. deren Überschuß mit Br zurücktitrieren. Im ersten Falle ist notwendig, mehrere Flaschen mit KBr-Lsg. hintereinander zu schalten u. mit W. zu kühlen, im zweiten müssen 2 Flaschen mit $As_2O_3$ u. 2 mit KBr vorgelegt werden. Wird die erste Flasche mit $As_2O_3$ auf 50° erwärmt, so erhält man stimmende Werte. *Kaliumbichromat* wurde wie $MnO_2$ bestimmt, durch Einleiten des $Cl_2$ in erwärmte $As_2O_3$-Lsg. — *$KMnO_4$*-Lsg. wird zu mit starker HCl angesäuerter 0,2-n. KBr-Lsg. gegeben. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **130**. 161—67. 1923. München, Techn. Hochsch.) HABERLAND.

**M. Kleinstück** und **A. Koch**, *Wiedergewinnung des Jod aus Titrationsrückständen.* Beschreibung eines App. zur Behandlung der mit konz. HCl u. $NaNO_2$ versetzten Rückstände mit Dampf. (Zellstoff u. Papier **3**. 261. 1923.) SÜVERN.

**K. Jellinek** und **J. Czerwinski**, *Über hydrolytische Fällungsmaßanalyse. (Barium-, Blei- und Sulfatbestimmung.)* Die Beobachtung, daß eine mit Methylrot gefärbte $BaCl_2$-Lsg. bei Zusatz einer $K_2CrO_4$-Lsg. von Rot nach Gelb umschlägt, hat Vff. zur Ausarbeitung der von ihnen als hydrolyt. Fällungsmaßanalyse bezeichneten Methode veranlaßt. Man wird allgemein die Lsg. eines nicht hydrolysierten neutral reagierenden Salzes mit der Lsg. eines hydrolysierten Salzes titrieren können, wenn beim Zusammenbringen der Lsgg. ein wl. Salz ausfällt, das die schwache Komponente des Fällungsmittels enthält; z. B.:

$$BaCl_2 + K_2CrO_4 = BaCrO_4 + 2KCl.$$

Nach Ausfällung des wl. Salzes wird das überschüssig zugesetzte Fällungsmittel eine Änderung des Säuregrades der Titrierfl. bewirken; je nachdem das hydrolysierte Fällungsmittel zusammengesetzt ist, wird die Rk. der Fl. sauer oder alkal. werden. Der Konz.-Sprung der [H'] ist völlig ausreichend, um Indicatoren (Methylrot oder Phenolphthalein) zu leicht erkennbarem Umschlag zu bringen. Bezüglich der anzuwendenden Indicatoren ergibt sich aus den mathemat. Ableitungen der Vff. folgendes: Wenn das ausfallende Salz swl. ist u. sein Anion einer sehr schwachen Säure angehört, oder wenn die Löslichkeit des ausfallenden Salzes u. die Stärke der zu seinem Anion gehörenden Säure von mittlerem Grade ist, kann sowohl Methylrot, als auch Phenolphthalein verwendet werden. Ist das ausfallende Salz swl. u. die Säure des Anions von mittlerer Stärke, so muß man Methylrot verwenden; ist die Löslichkeit des ausfallenden Salzes von mittlerer Größe u. die zum Anion gehörende Säure sehr schwach, so muß Phenolphthalein verwendet werden. — Zur Best. von *Ba-* u. *Pb*-Salzen nach dieser Methode geben Vff. folgende Vorschrift: man stumpft den Säuregrad der schwach sauren Lsg. mit NaOH solange ab, als noch Methylrot (2 Tropfen 2%ig. alkoh. Lsg.) deutlich rot erscheint. Zu der in einer weißen Schale befindlichen Titrierfl. läßt man dann die $K_2CrO_4$-Lsg. solange zufließen, bis beim Absitzen des Nd. die überstehende Lsg. rein gelblich erscheint. Bei Best. von *Sulfaten* wird zur nahezu neutralen Lsg. (Methylrot noch eben deutlich rot) ein Überschuß einer bekannten $BaCl_2$-Lsg. in der Kälte zugefügt u. dieser (eventuell nach Zusatz von mehr Methylrot) mit $K_2CrO_4$ zurücktitriert. Der Umschlagspunkt des Indicators in Gelb ist auch hier nach Absetzen des $BaSO_4$ u. $BaCrO_4$ deutlich sichtbar. Ggw. von Ca-Salz stört die Best. nicht. Genauigkeit der Ba-Best. etwa 0,1%. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **130**. 253—62. 1923. Danzig, Techn. Hochsch.) HABERLAND.

**Karl Jellinek** und **Paul Krebs**, *Über neue Methoden in der Alkali- und Acidimetrie, Oxydimetrie und Fällungsmaßanalyse. Hydrolytische Fällungsmaßanalyse und Mercurimetrie.* Wird bei der Neutralisation einer Säure durch Lauge durch einen geringen Überschuß der letzteren ein in Spuren vorhandenes Metallion als Hydroxyd ausgefällt, so wird die Lsg. getrübt. Die üblichen Farbstoffindicatoren müßten

sich hiernach in der Alkali- und Acidimetrie durch Metallsalze ersetzen lassen. Die Verss. der Vff. ergaben die Richtigkeit ihrer Vermutung. Für einen scharfen Umschlagspunkt erwiesen sich als geeignet: *Pb*-Salz für Titrationen von Säuren (außer $H_2SO_4$) mit Basen, *Cu*-Salz für Best. von Säuren mit $NH_4OH$ u. *Ag*-Salz für Best. von Säuren (außer HCl) mit Basen (außer $NH_4OH$). Der Umschlagspunkt wird schärfer erkennbar, wenn die durch kleinen Laugenüberschuß hervorgerufene Trübung wieder mit Säure zurücktitriert wird. Aus den vielen Verss. der Vff. ergibt sich schließlich folgende Arbeitsvorschrift: 20 ccm Säure werden mit 20 ccm W. verd., Indicator (2 Tropfen 5%ig. $Pb(NO_3)_2$, 5 Tropfen 10%ig. $CuSO_4$ oder 10 Tropfen 2%ig. $AgNO_3$) zugegeben und bis zum Bestehenbleiben deutlicher Trübung Lauge zufließen gelassen. Die Trübung wird mit wenigen Tropfen Säure wegtitriert. Bei dieser Methode ist, falls $AgNO_3$ als Indicator verwendet wird, ein Durchschnittsfehler von 2,5% von der verbrauchten Lauge abzuziehen. Auch $Fe(CNS)_3$ läßt sich infolge seiner blutroten Farbe in saurer Lsg., die in alkal. Lsg. unter B. von $Fe(OH)_2$ verschwindet, als Indicator verwenden: zu 20 ccm Säure, verd. mit 20 ccm W. gibt man 10 Tropfen 10%ig. KCNS-Lsg. u. 1 Tropfen $^1/_4$%ig. $FeCl_3$-Lsg. Zu der blutroten Fl. läßt man unter Rühren Lauge bis zum Verschwinden der Rotfärbung zufließen. Dieser Indicator ist für alle starken Säuren und Basen verwendbar. — In der Oxydimetrie läßt sich $H_2O_2$ als quantitatives Oxydationsmittel mit Titanschwefelsäure als Indicator gut verwenden. Der Indicator wird auf folgende Art bereitet: 1 g $TiO_2$ + 6—8fache Menge $KHSO_4$ werden im Pt-Tiegel geschmolzen, die Schmelze mit 50 ccm verd. $H_2SO_4$ behandelt und die Lsg. nach Filtrieren als Indicator benutzt. Best. von $Fe^{II}$ in $FeSO_4$: zu abgemessenem Vol. $Fe^{\cdot\cdot}$-Lsg. fügt man 20 ccm verd. $H_2SO_4$ + 5 ccm $H_3PO_4$ (zur Entfärbung entstehenden $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-Ions); nach Zusatz von 20 Tropfen Titanschwefelsäure läßt man $^1/_{10}$-n. $H_2O_2$ bis zur schwachen Gelbfärbung zufließen. Von den verbrauchten ccm $H_2O_2$ sind 0,5% als Fehler abzuziehen. Störend für die Verwendung von $H_2O_2$-Lsg. ist, daß der Titer nicht konstant bleibt. — Best. von $Sn^{\cdot\cdot}$ in $SnCl_2$: in einem Kolben, in dem die Luft durch $CO_2$ verdrängt ist, u. in den ständig $CO_2$ eingeleitet wird, wird ein gemessenes Vol. $SnCl_2$ + 20 ccm verd. HCl + 20 Tropfen Indicator zum Kp. erhitzt u. die sd. Lsg. bis zur Gelbfärbung mit $^1/_{10}$-n. $H_2O_2$ versetzt: $SnCl_2 + H_2O_2 + 2HCl = SnCl_4 + 2H_2O$.

Für die maßanalyt. Best. von Metallen unter Anwendung eines anorgan. Indicators wurden Unterss. nach folgendem Prinzip gemacht: die saure Metallsalzlsg. wird mit $^1/_{10}$-n. NaOH u. Methylorange neutralisiert, hieraus mit derselben NaOH das Metall als Hydroxyd gefällt, bis die Lsg. alkal. ist. Zu dieser Lsg. werden einige Tropfen eines Metallsalzes gegeben, das mit NaOH als gefärbtes Hydroxyd ausfällt, welcher leichter l. ist als das Hydroxyd des zu bestimmenden Metalls. Durch dieses Indicatorhydroxyd wird der Nd. bezw. die Lsg. gefärbt. Von den untersuchten Metallen lassen sich gut nur *Cd* u. *Ni* nach diesem Verf. bestimmen. Vorschrift für Cd-Best.: In 20 ccm saurer Cd-Lsg. wird mit $^1/_{10}$-n. NaOH + 2 Tropfen Methylorange zur Neutralisation erforderliche Menge NaOH festgestellt. In anderer Portion Cd-Lsg. (20 ccm) wird in der Hitze mit überschüssigem NaOH das Cd ausgefällt, einige Min. gekocht u. nach Erkalten mit 3—5 Tropfen 1%ig. $AgNO_3$ versetzt, wodurch (infolge B. von AgOH) die Lsg. schmutziggelb wird. Gelbfärbung wird mit $^1/_{10}$-n. $H_2SO_4$ zurücktitriert; hierzu ist als Vergleichsfl. eine Cd-Lsg. (20 ccm) mit überschüssigem NaOH versetzt zu benutzen. Vom Gesamtverbrauch NaOH ist abzuziehen die bis zum Umschlag von Methylorange verbrauchte NaOH u. die zum Zurücktitrieren verbrauchte $H_2SO_4$. 1 ccm $^1/_{10}$-n. NaOH = 5,62 mg Cd. — Für Best. von Ni gilt dieselbe Vorschrift. 1 ccm $^1/_{10}$-n. NaOH = 2,934 mg Ni. — Verss. zur maßanalyt. Best. von Zn und Co mittels KCN unter Benutzung der Trübung der Lsg. durch ausfallendes Cyanid

als Indicator führten zu keinem günstigen Ergebnis; ebensowenig Erfolg hatten Verss., Thiosulfat als Fällungsmittel in der Maßanalyse zu verwenden, sowie einen Indicator für die Zn-Best. als Ferrocyanid zu finden.

Im Anschluß an die Arbeit von JELLINEK u. CZERWINSKI (vorst. Ref.) wurde die Best. weiterer Metalle mittels hydrolyt. Fällungsanalyse ausgearbeitet. Best. von Pb: 20 ccm einer sauren Bleilsg. werden mit $^1/_{10}$-n. NaOH versetzt, bis die erste bleibende Trübung von $Pb(OH)_2$ auftritt, u. diese genau mit $^1/_{10}$-n. Säure wegtitriert. Zu der Lsg. gibt man 5—10 Tropfen Methylrot u. läßt $K_2CrO_4$ zufließen, bis ein Umschlag nach Gelb stattfindet. Auch als Arsenit läßt Pb sich bestimmen: die wie vorher neutralisierte Pb-Lsg. wird nach Zugabe von 5 Tropfen Phenolphthalein mit überschüssiger Arsenitlsg. versetzt, zum Kp. erhitzt und mit $^1/_{10}$-n. Pb-Lsg. die Rotfärbung von Phenolphthalein wegtitriert. Zum Vergleich ist eine Fällung ohne Zugabe des Indicators empfehlenswert. 1 ccm $^1/_{10}$-n. $Na_2HAsO_3$ = 10,36 mg Pb. Best. von Cd als Arsenit: 20 ccm der sauren Cd-Lsg. + 2 Tropfen Methylorange werden bis zur deutlichen Gelbfärbung mit $^1/_{10}$-n. NaOH neutralisiert. Hierzu setzt man 10 Tropfen Phenolphthalein u. fügt $^1/_{10}$-n. $Na_2HAsO_3$ bis zur starken Rotfärbung. Dann erhitzt man 1—2 Min. zum Kp. u. titriert die Rotfärbung mit neutraler Cd-Lsg. fort. 1 ccm $^1/_{10}$-n. $Na_2HAsO_3$ = 5,62 mg Cd. $Hg^{\cdot\cdot}$ u. Zn lassen sich nach dieser Methode nicht bestimmen. — Best. von Zn als Sulfid: 20 ccm der sauren Zn-Lsg. + 1—2 Tropfen Methylorange werden mit NaOH bis zur Gelbfärbung neutralisiert, dann werden 10 Tropfen gesätt. alkoh. Methylrotlsg. als Indicator zugesetzt und solange $^1/_{10}$-n. $Na_2S$ zugegeben (mit Methylrot auf chem. reines Zn oder mit Methylorange auf $^1/_{10}$-n. HCl eingestellt), bis Methylrot deutlich nach Gelb umschlägt. Hierbei ist zu beachten, daß nach der ersten Gelbfärbung oft erneute schwache Rotfärbung auftritt, die forttitriert werden muß; ferner darf die Zn-Konz. der Lsg. nicht erheblich unter $^1/_{10}$-n. sinken u. das Vol. der Fl. höchstens 150 ccm betragen. Auch der Titer der $Na_2S$-Lsg. ist alle 2 Wochen zu prüfen. — Best. von Zn u. Pb als Carbonate: Zu abgemessenem Vol. der Lsg. wird $^1/_{10}$-n. NaOH zugesetzt, bis beim Zn Methylorange deutlich gelb, beim Pb Trübung durch $Pb(OH)_2$ merkbar wird. Letztere wird mit $^1/_{10}$-n. Säure gerade forttitriert. Nach Zugabe von 2—3 Tropfen Phenolphthalein gibt man Überschuß von $^1/_{10}$-n. $Na_2CO_3$ zu u. erhitzt 2—3 Min. zum Kp., wobei Rotfärbung. Unter dauerndem Sieden gibt man $^1/_{10}$-n. Zn bezw. Pb-Lsg. tropfenweise zu, bis die Rotfärbung verschwindet. 1 ccm $^1/_{10}$-n. $Na_2CO_3$ = 3,269 mg Zn = 10,36 mg Pb. — Best. von Ag als Cyanid: neutrale Ag-Lsg. + 5 Tropfen Phenolphthalein zum Kp. erhitzt u. $^1/_{10}$-n. KCN zugesetzt, bis die überstehende Lsg. rot gefärbt wird. 1 ccm $^1/_{10}$-n KCN = 10,788 mg Ag. Für Pb u. Zn ist diese Methode unbrauchbar.

Zum Schluß ihrer Arbeit geben Vff. noch einige Daten über die Best. von $Hg^{\cdot\cdot}$ durch Titration mit KCN u. Phenolphthalein (Mercurimetrie). Diese Methode beruht darauf, daß $Hg(CN)_2$ in wss. Lsg. nur außerordentlich wenig dissoziiert ist. Läßt man daher zu der neutralen Lsg. eines stark dissoziierten $Hg^{\cdot\cdot}$-Salzes KCN zufließen, so bildet sich z. B. bei $Hg(NO_3)_2$ nichtdissoziiertes $Hg(CN)_2$ u. neutrales $KNO_3$; nachdem der Äquivalenzpunkt überschritten ist, wird die Lsg. durch überschüssiges KCN alkal., wodurch ein Farbumschlag von Phenolphthalein bewirkt wird. Zu der $HgCl_2$-Lsg. (über die vorläufig nur berichtet wird) wird beim Kp. nach Zugabe von 5 Tropfen 1%ig. alkoh. Phenolphthalein solange KCN-Lsg. zugesetzt, bis die klare Lsg. rosa wird. Die Methode wird fehlerlos, wenn die KCN-Lsg. auf $^1/_{10}$-n. Hg-Lsg. eingestellt wird. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 130. 263—323. 1923. Danzig, Techn. Hochsch.) HABERLAND.

D. F. Calhane und R. E. Cushing, *Eine Anwendung des Vakuumrohres in der Chemie.* Genaue Arbeitsvorschrift zur elektrometr. Titration u. ihre Anwendung

auf die Gehaltsbest. von Salzlsgg. (Ind. and Engin. Chem. 15. 1118—20. 1923. Worcester [Mass.].) GRIMME.

**M. Emm. Pozzi-Escot**, *Bemerkung zu den volumetrischen Bestimmungen.* Das von FABARON (Ann. Chim. analyt. appl. 5. 161; C. 1923. IV. 630) vorgeschlagene Verf., gewisse Bestst. in der Weise auszuführen, daß man das Vol. von Ndd. in kleinen graduierten Röhren besonderer Konstruktion ermittelt, ist vom Vf. schon früher (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 777; C. 1908. II. 637) bekannt gegeben worden. Die Technik des von FABARON beschriebenen Verf. entbehrt der Schärfe. Er vermeidet die durchaus notwendige Anwendung der Zentrifuge u. läßt den Umstand außeracht, daß die Voll. der Ndd. mit dem Vol. verglichen werden müssen, welches unter den gleichen Bedingungen eine titrierte Lsg. des Prod. gibt, an dem man die Best. ausführen will. (Ann. Chim. analyt. appl. [2] 5. 293. 1923.) BÖTTGER.

**L. Hackspill** und **G. de Heeckeren**, *Eine neue volumetrische Methode der Elementaranalyse.* Die Verbrennung organ. Substanzen in Ggw. von CuO verläuft auch ohne $O_2$ quantitativ, wenn im Vakuum bei 800—900° gearbeitet wird. Es entstehen $CO_2$, $N_2$ u. $H_2O$. $CO_2 + N_2$ werden erst volumetr. bestimmt, dann $CO_2$ durch NaOH absorbiert. $H_2O$ wird erst kondensiert u. dann mit $CaH_2$ gemäß: $CaH_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + 2H_2$ umgesetzt u. der entstehende $H_2$ gemessen. Die Bestst. werden im einseitig geschlossenen Quarzrohr bei $^1/_{100}$ mm Vakuum ausgeführt. Während des Evakuierens wird der Dampfdruck der Substanz durch Kühlung mit $CO_2$-Schnee + Aceton herabgedrückt. Die Kältemischung dient später zur Kondensation des Wasserdampfes. Die Methode gestattet, C, H u. N in einer Verbrennung zu bestimmen. Die nötigen Substanzmengen betragen 0,02—0,03 g, bei Volumetern mit $^1/_{100}$ ccm Teilung sogar noch weniger. (C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 59—60. 1923.) K. LINDNER.

**Rudolph Geberth**, *Eine neue Methode zur Gasanalyse.* Beschreibung eines auf dem Prinzip der Resonanz beruhenden App. an der Hand einer Figur. Betreffs der theoret. Berechnungen sei auf das Original verwiesen. (Ind. and Engin. Chem. 15. 1277—78. 1923. Brooklyn [N. Y.].) GRIMME.

**Martin Shepherd** und **Frank Porter**, *Eine praktische Methode zur Trennung von Gasgemischen durch fraktionierte Destillation bei niederen Temperaturen und Drucken.* Ein prakt. App., der die Einstellung auf beliebig niedrige Tempp. u. beliebig hohe Drucke gewährleistet, ist an einer Figur beschrieben. Wegen Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Ind. and Engin. Chem. 15. 1143 bis 1146. 1923. Washington [D. C.].) GRIMME.

**Hans Löffler**, *Vergleichung verschiedener Methoden der biologischen Luftanalyse.* Ein Autorreferat über die Dissertationsarbeit des Vf., die sich damit beschäftigt: 1. einen geeigneten Versuchsraum zu sterilisieren u. steril zu halten; 2. die Methoden von RUEHLE, RETTGER, WINKLER, OKER-BLOM, CHRISTIANI, GRAHAM-SMITH u. das amerikan. Standard-Verf. zu vergleichen u. 3. die Bedeutung der Vornahme von Luftunterss. zu würdigen u. die verschieden große Wichtigkeit, welche ihnen in den verschiedenen Ländern beigemessen wird, festzustellen. (Allg. Ztschr. f. Bierbrauerei u. Malzfabr. 51. 203—4. 1923. Wien.) RAMMSTEDT.

## Elemente und anorganische Verbindungen.

**A. M. Buswell** und **W. U. Gallaher**, *Bestimmung von gelöstem Sauerstoff in Gegenwart von Eisensalzen.* Vergleichende Bestst. ergaben, daß die Winklersche Methode in Ggw. von Fe-Salzen falsche Werte gibt. Dagegen liefert die von LETTS u. BLAKE modifizierte Levysche Methode der gasometr. $O_2$-Best. auch in Ggw. von Fe-Salzen u. organ. Substanz einwandfreie Resultate. (Ind. and Engin. Chem. 15. 1186—88. 1923. Urbana [Ill.].) GRIMME.

**W. Manchot** und **F. Oberhauser**, *Über bromometrische Ozonbestimmung.*

$O_3$ läßt sich mittels Br-Lsg. gut titrieren, wenn man zu dem in einer Bürette befindlichen Gas 10—15 ccm angesäuertes KBr (2,4 g KBr in 100 ccm 2—5 n. HCl gel.) hineinpreßt, 10 Min. einwirken läßt, dann in gemessene $As_2O_3$-Lsg. spült u. mit gegen $As_2O_3$ eingestellter Br-HCl-Lsg. zurücktitriert. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **130**. 168—72. 1923. München, Techn. Hochsch.) HABERLAND.

**C. Mayr** und **I. Szentpály-Peyfuss**, *Maßanalytische Bestimmung von Dithionsäure neben schwefliger und Thioschwefelsäure, durch Oxydation mit Brom in statu nascendi.* (Vgl. S. 75.) Das Verf. beruht darauf, daß Dithionsäure bei Siedehitze nach der Bromat-Bromid-Methode quantitativ in $H_2SO_4$ übergeführt wird. Zur Best. verwendeten Vff. den Treadwellschen Destillationsapp. zur Best. von S in Sulfiden, etwas modifiziert. Man bestimmt in der Siedehitze den Gesamtverbrauch von Br zur Oxydation aller 3 Säuren; man setzt in der Volhardschen Flasche zum KJ $NaHCO_3$ hinzu. In einem 2. Vers. oxydiert man in der Kälte $SO_2$ u. $H_2S_2O_3$ zu $H_2SO_4$. In einem 3. Vers. oxydiert man mit J $SO_2$ zu $H_2SO_4$ u. Thiosulfat zu Tetrathionat. $H_2S_2O_6$ tritt mit J nicht in Rk. Die Berechnung wird abgeleitet. (Z. f. anorg. u. allg. Chem. **131**. 203—8. 1923. Liesing bei Wien.) JUNG.

**H. ter Meulen** und **J. Heslinga**, *Neue Methoden zur Bestimmung von Chlor, Brom und Jod in organischen Verbindungen. I. Hydrierungsmethode.* Führt man die Best. der Halogene der des Schwefels (vgl. TER MEULEN, Rec. trav. chim. Pays-Bas **41**. 112; C. **1922**. IV. 856) analog aus, so weichen die Ergebnisse um 50% von der Theorie ab (Beispiel p-Dichlorbenzol u. p-Chloranilin). Auch durch Ersatz des katalysierenden Pt durch Au oder Ag wird keine Verbesserung erzielt. Mischt man hingegen den $H_2$ mit $NH_3$, indem man $H_2$ erst durch eine Waschflasche mit fl. $NH_3$ von der D. 0,9 leitet, so wird die Methode wesentlich verbessert, wenn auch die Abweichungen von den theoret. Werten noch ca. 3% betragen. Eine Verlängerung des Rohres wirkt ebenfalls günstig. Überraschend ist, daß die Methode ohne Katalysator quantitativ verläuft, wie Analysen von Hexachlorbenzol, Dichlornitrobenzol, Trichlorhydrochinon, p-Chloranilin, m-Bromtoluol, p-Jodphenol u. a. beweisen. Bei Jodverbb. erhält man im k. Teil des Rohres nicht etwa festes J, sondern $NH_4J$. — Die $NH_4$-Halogenide werden mit W. aus dem Rohr gespült, in dem sie vorher durch einen Wattepfropfen vor dem Mitreißen durch $H_2$ geschützt wurden, mit Essigsäure angesäuert u. die gebildete HCN durch Kochen entfernt. Dann werden Cl, Br u. J nach der Methode von VOLHARD bestimmt. Flüchtige Substanzen mischt man vor der Best. mit der 6-fachen Menge wasserfreier Oxalsäure. — Das Rohr wird am besten 80 cm lang gewählt. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **42**. 1093—96. 1923. Delft, Techn. Hochschule.) JOSEPHY.

**André Graire**, *Über die Bestimmung der Stickoxydschwefelsäuren.* Es wird ausgeführt, daß die Best. dieser Verbb. mittels des Nitrometers oder einer titrierten Lsg. von $KMnO_4$ u. von $FeSO_4$ mit Übelständen behaftet ist u. zu fehlerhaften Ergebnissen führt, daß dagegen das Schloesingsche Verf. unter Anwendung von $FeCl_2$ für die Zwecke der Praxis hinreichend zuverlässig ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **177**. 821—23. 1923.) BÖTTGER.

**Kenneth D. Jacob**, *Bestimmung von Nitratstickstoff in Gegenwart von Cyanamid und einiger seiner Derivate.* Cyanamid u. gewisse seiner Derivv. verhindern die Best. von Nitrat-N nach DEVARDA. Man kann jedoch *Cyanamid*, *Dicyandiamid* u. *Guanylharnstoff* mit $AgSO_4$ fällen, Harnstoff mit Urease zu $NH_3$ reduzieren, u. letzteren wie üblich bestimmen. Zur Ausführung der Best. gibt man zu einer gewogenen Menge Substanz 100 ccm gesätt. $AgSO_4$-Lsg. u. 10 ccm 15%ig. KOH. Nd. 1 Stde. stehen lassen unter öfterem Umrühren u. in 800 ccm Kjeldahlkolben filtrieren, Nd. sechsmal mit je 10 ccm W. waschen, zum Filtrat 5 ccm 20%ig. NaOH geben, auf 350 ccm auffüllen u. $NH_3$ abdestillieren. Dann Nitrat-N wie üblich bestimmen. — Zur Best. neben *Harnstoff* wird die Probe mit 10 ccm eines

2%ig. neutralen Sojabohnenauszuges 1 Stde. stehen gelassen, wie oben mit $AgSO_4$ fällen, $NH_3$ aus dem Filtrate abdest. u. Nitrat-N bestimmen. (Ind. and Engin. Chem. 15. 1175—77. 1923. Washington [D. C.].) GRIMME.

**Albin Kurtenacker** und **Robert Neusser**, *Über die Bestimmung des Hydroxylamins mit Permanganat.* THUM (Monatshefte f. Chemie 14. 302. [1893]) hat behauptet, daß in alkal. Lsg. $NH_2OH$ sich mit $KMnO_4$ titrieren läßt. Eine Nachprüfung seiner Verss. durch die Vff. hat jedoch ergeben, daß dies nicht der Fall ist. $NH_2OH$ wird durch alkal. $KMnO_4$ nicht zu dem von THUM als Azoxyhydrol bezeichneten Prod. oxydiert, sondern zu Nitrit u. $N_2O$. Mit steigender Alkalität wird weniger $N_2O$ entwickelt, die Nitritmenge steigt dementsprechend u. wird, nachdem zum Kp. erhitzt u. nach Abkühlen mit $H_2SO_4$ angesäuert wurde, durch überschüssiges $KMnO_4$ zu $HNO_3$ oxydiert. Der $KMnO_4$-Verbrauch steigt mit der Alkalikonz. Die erhaltenen Werte stimmen mit den für 2 Mol. $NH_2OH$ nach den Angaben von THUM erforderlichen 3 Atomen O nicht überein. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 130. 199—204. 1923. Brünn, Deutsche techn. Hochsch.) HABERLAND.

**Frank X. Moerk** und **Edward J. Hughes**, *Die Untersuchung von Mononatriumphosphat und Phosphorsäure.* (Vgl. Amer. Journ. Pharm. 94. 650; C. 1923. IV. 487.) Für die Unters. des $NaH_2PO_4$ ist der gemischte Indicator Indigocarmin-Phenolphthalein nicht verwendbar, da die auftretende Alkalität das Indigocarmin zers. Es kommen also die beiden Verff. mit Methylrot oder Phenolphthalein in Frage, deren Ausführung u. Auswertung der Resultate an der Prüfung dreier Handelsproben eingehend besprochen wird. (Amer. Journ. Pharm. 95. 671—78. 1923. Philadelphia.) MANZ.

**A. Kircher** und **F. v. Ruppert**, *Über die Bestimmung des Arsens in organischen Verbindungen.* Zu der Abhandlung von STOLLÉ u. FECHTIG (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 33. 5; C. 1923. II. 1137) bemerken die Vff., daß bei der Ausführung des von ihnen angegebenen Verf. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 30. 419; C. 1921. II. 684) für *Salvarsan* u. *Neosalvarsan* weder J-bindende organ. Substanz in die Vorlage übergeht, noch bei 5 Min. langem Kochen zur Entfernung von $SO_2$, selbst bei ungewöhnlich hohem Halogengehalt, die Gefahr von Verlusten an As besteht. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 33. 185—86. 1923. Höchst, Farbwerke MEISTER LUCIUS u. BRÜNING.) DIETZE.

**G. G. Longinescu** und **Gabriela Chaborski**, *Einfache Methode zum Nachweis von Natrium und Kalium auf nassem Wege.* Durch leichtes Glühen werden aus der festen Analysensubstanz die $NH_4$-Salze entfernt, wobei sich auch Hg-Salze zersetzen, welche sich an einem in das Gas gehaltenen Glasstab absetzen u. beim Befeuchten mit einem Tropfen NaOH in HgO oder $Hg_2O$ übergehen. Auch die organ. Substanzen, Komplexsalze u. Permanganate werden durch das Glühen zers. Der geglühte Rückstand wird mit 5 ccm W. übergossen, zum Sieden erhitzt u. 30 ccm einer Suspension von $BaCO_3$ in W. zugegeben. Man teilt die Fl.; in dem Teil, der zum Nachw. von K dient, wird Ba mit $Na_2SO_4$ gefällt, im andern durch 2 ccm $K_2SO_4$. Nach der Filtration wird der erste Teil auf 2 ccm eingeengt, u. dazu wird bis zur sauren Rk. 10%ig. weinsaures K gegeben. Durch einige Tropfen Bzn. wird schnelle Krystallbildung bewirkt. Ist K in Form eines Al-Alauns in der Analysensubstanz gewesen, so scheidet sich das Tartrat erst nach 12 Stdn. aus, in allen andern Fällen beginnt die Ausscheidung sofort. Enthielt die Ausgangssubstanz ein Sulfid von Sn, Sb, As, die in alkal. Lsg. Sulfosalze bilden, so wird der S durch $BaCO_3$ nicht vollständig gefällt. In diesem Falle filtriert man die weinsaure Lsg. h., u. das K-Tartrat scheidet sich erst in der erkalteten Lsg. nach Zugabe von Bzn. ab. Eine etwaige Färbung der weinsauren Fl. durch Manganat wird durch $H_2O_2$ beseitigt. — Im andern Teil wird nach der Filtration das Na mit pyroantimonsaurem K gefällt nach Zusatz von $^1/_2$ ccm A., welche im

ganzen u. ohne zu rühren zugegeben werden müssen. (Bulletin de Chimie pure et appliquée **26**. 3—8. 1923. Bukarest, Univ. Sep. v. Vf.) JOSEPHY.

**C. Chéneveau** und **R. Boussu**, *Über die nephelometrische Calciumbestimmung.* Der Einfluß der Teilchengröße des gefällten Ca-Oxalats wird untersucht u. festgestellt, daß die Fällung stets erst nach 24 Stdn. vollständig ist. Trübe Ca-Oxalatlsgg. gehorchen den allgemeinen opt. Gesetzen trüber Lsgg., die nephelometr. Best. ist stets möglich, erfordert aber für jeden Fall genaue Vorarbeiten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **177**. 1296—98. 1923.) REIHLEN.

**Gunhild Hemming**, *Über die Trennung des Magnesiums von den Alkalien durch einige organische Basen.* Im Anschluß an frühere Arbeiten von HERZ u. DRUCKER wurden deren Angaben über die quantitative Best. von Mg mittels organ. Basen eingehend nachgeprüft. Mit *Guanidin* reagiert Mg nach der Gleichung: $MgSO_4 + 2CN_3H_5 \cdot HOH = Mg(OH)_2 + (CN_3H_5)_2H_2SO_4$, wonach Mg als MgO bestimmt werden kann. Gibt man zu $MgSO_4$-Lsg. die berechnete Menge 0,2-n. Guanidin, so erhält man zu wenig MgO (— 0,51%), bei einem Überschuß von 25—50% Guanidin wird zuviel MgO erhalten (+ 0,38% = 0,23% Mg). Alkalien hindern die quantitative Fällung nicht, worauf ein großer Vorteil der Methode beruht, da aus Gemischen von Mg u. Alkalien die letzteren nach Ausfällen des Mg bequemer als nach den bisherigen Methoden bestimmt werden können. Bei Ggw. von $NH_4$-Salzen werden bei der Guanidinfällung schlechte Ergebnisse erhalten. Wes. Guanidinlsgg. sind nicht lange haltbar, ihre Basizität nimmt allmählich ab; zur Bereitung der Guanidinlsg. ist es daher vorteilhafter, wss. Lsgg. von Guanidincarbonat u. $Ba(OH)_2$ vorrätig zu halten u. aus ihnen nach Bedarf die Guanidinlsgg. herzustellen. Fällungen von $MgSO_4$ mit 2-n. *Piperidinlsg.* ergaben stets zu wenig Mg (0,54%). Größere Fehler ergaben aliphat. Amine: *Dimethylamin* (— 0,82% Mg), *Diäthylamin* (—1,53% Mg) u. *Dipropylamin* (—10% MgO). (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **130**. 333—42. 1923. Stockholm, Hochsch.) HABERLAND.

**Alfred Wøhlk**, *Titrimetrische Bestimmung des Aluminiums in Aluminiumsalzen, besonders in Liquor Aluminii acetici.* An Stelle des von UTZ (Pharm. Zentralhalle **62**. 509; C. **1921**. IV. 1076) angegebenen Verf. zur Best. des Al in Al-Acetatlsg. empfiehlt Vf. das folgende: ca. 10 ccm Lsg. bringt man zusammen mit 10 ccm „Reagens" (12 g $H_2SO_4$, 6,5 g $K_2SO_4$, W. bis 100 ccm) in eine geräumige Schale, scheidet mit 100 ccm A. (90%) den Kalialaun als feines Mehl aus, sammelt Nd. auf kleinem, trockenem Filter, wäscht Schale, Nd. u. Filter 2—3 mal mit je 20 ccm A. (70%) aus, bringt Nd. in 300 ccm-Schale, spült Filter mit sd. W. nach, bis das letzte Spülwasser Lackmuspapier nicht rötet, gibt zur Lsg. 4 g $BaCl_2$ (in 20 ccm vorrätiger Lsg.), 5 Tropfen 1%ig. Phenolphthaleinlsg. u. titriert unter Umrühren mit n. NaOH bis zur deutlichen Rotfärbung. (NaOH soll carbonatfrei sein; Verf. zur Darst. wird angegeben). Dann verd. man auf 200 ccm, erhitzt auf offenem Feuer zum Sieden (wobei Rotfärbung verschwindet, da entstandenes $AlCl_3$ völlig hydrolysiert wird) u. titriert mit NaOH nach, bis auch in der Hitze dauernde Rotfärbung bleibt. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **33**. 195—204. 1923. Kopenhagen.) DIETZE.

**Ernesto Blanchi**, *Eisenschnellanalyse.* Vf. beschreibt an der Hand von 2 Bildern einige Änderungen an dem App. von MUSATTI u. CROCE zur gasvolumetr. Best. von C in Eisen, bestehend in einer Verkleinerung des Ofens, Anbringung eines Beobachtungsrohres am Verbrennungsrohre, Ausschaltung des Kühlers u. Benutzung von 50%ig. $H_2SO_4$ als Bürettenfl. (Giorn. di Chim. ind. ed appl. **5**. 502—3. 1923. Villadossola.) GRIMME.

**Josef Holluta** und **Josef Obrist**, *Über die oxydimetrische Bestimmung des Mangans in flußsaurer Lösung.* II. Mitteilung. (I. vgl. Monatshefte f. Chemie **41**. 555; C. **1921**. II. 1042.) Vff. prüfen die Anwendbarkeit der von ihnen ausgearbeiteten Methode zur *Titration von Mn* bei Gegenwart verschiedener Metalle. Cu, Ni,

Co, Sb, As, Zn, U, Hg, Cd, Ba stören nicht. Mg stört etwas die Beobachtung des Endpunktes durch B. eines weißen Niederschlages. Die Methode ist nicht anwendbar bei Ggw. von Ca, Al, Cr, Bi. Die Acidität der Lsg. läßt sich nicht soweit steigern, daß die B. bas. Bi-Salze unterbleibt. $Ca^{\cdot\cdot}$-Ionen lassen ein unl. Doppelfluorid von Mn u. Ca entstehen. Bei geringen Ca-Zusätzen ist stets das Verhältnis von Ca : Mn ~ 6 : 1, bei größeren [$Ca^{\cdot}$] ist der Anteil an Mn geringer. Al stört durch einen milchigen weißen Nd., während die Beobachtung des Endpunktes bei Ggw. von Cr durch die Intensität des Absorptionsspektrums unmöglich gemacht wird. Verss., die HF ganz oder teilweise durch Silicofluorid-, Phosphat- u. Arseniationen zu ersetzen, scheitern an dem Absorptionsspektrum der entstehenden Manganisalze. (Monatshefte f. Chemie **44**. 209—18. 1923. Brünn, Techn. Hochschule.) BEHRENDT.

**Erich Müller** und **Otto Wahle**, *Gleichzeitige elektrometrische Bestimmung von Eisen und Mangan.* (Vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **129**. 33; C. **1923** IV. 278.) Auf Grund der von Vff. durchgeführten Verss. ergibt sich als Arbeitsvorschrift für die genannte Best. folgende: Die $Mn^{II}$ u. $Fe^{II}$ enthaltende Lsg., die pro 100 ccm ca. 2 g. konz. $H_2SO_4$ enthält, wird in einer Pt-Schale zunächst bei 18° mit $KMnO_4$ chem. bis zur Rosafärbung, bezw. elektrometr. bis zum Sprung titriert. Verbrauch: a ccm. Dann setzt man 7 g KF + 5 ccm 2-n. $H_2SO_4$ zu, erhitzt auf 80° u. titriert weiter bis zum Sprung. Verbrauch im ganzen b ccm. Für Mn ist dann der Verbrauch an $KMnO_4$ = b—$^5/_4$ a ccm, woraus sich Mn nach der Gleichung:

$$MnO_4' + 4\,Mn^{\cdot\cdot} + 8\,H^{\cdot} = 5\,Mn^{\cdot\cdot\cdot} + 4\,H_2O$$

berechnet. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **130**. 63—68. 1923. Dresden, Techn. Hochsch.) HABERLAND.

**Victor F. Hess** und **Elizabeth E. Damon**, *Verbesserte Bestimmung des Ra-Gehalts geringwertiger Ra-Ba-Salze.* Vff. beschreiben eine abgeänderte $\gamma$-Strahlenmethode, die die Best. des Ra-Gehalts zwischen $10^{-5}$ u. $10^{-7}$ g Ra/g Substanz gestattet. Für die neue Methode ist Kenntnis des Absorptionskoeffizienten nicht erforderlich. (Physical Review [2] **20**. 59—64. 1922. Orange [N. J.].) K. WOLF.

**W. Herz** und **Eberhard Neukirch**, *Die quantitative Bestimmung des Bleis als Cyanid.* Sie geschieht am besten nach folgender Vorschrift: Die Pb-Lsg. wird allmählich mit nicht zu geringem Überschuß einer 1-n. NaCN-Lsg. unter Umrühren versetzt. Nach mehrstd. Absitzen wird durch einen bei 95° getrockneten Goochtiegel filtriert u. der Nd. mit dest. W. gewaschen. Nach Trocknen bei 95° bis zur Gewichtskonstanz wird aus dem erhaltenen $Pb(CN)_2$ das Pb berechnet. Mit schwächeren NaCN-Lsgg. werden zu kleine Werte erhalten. Nach dieser Methode kann Pb auch neben Cu oder Ag bestimmt werden. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **130**. 343—44. 1923. Breslau, Univ.) HABERLAND.

**William Kahlbaum**, *Eine Methode zur Bestimmung von Zink und Blei in stark kohlenstoffhaltigen Materialien.* Es gelingt nicht in Materialien, die gleichzeitig Zn, Pb u. C enthalten, den C durch Verbrennen an der Luft zu bestimmen, da durch Red. die freien Metalle entstehen u. Verdampfungsverluste eintreten. Vf. benutzt eine Verbrennungsbombe aus Stahl (0,20% C-Gehalt), wie sie ähnlich für S-Bestst. dient. Die Verbrennung von 0,5—1 g des gemahlenen Materials wird mit 5—10 g $Na_2O_2$ ausgeführt. Der Inhalt der erkalteten Bombe wird mit W. ausgelaugt u. durch etwas wss. HCl- oder $HNO_3$-Lsg. gelöst. (Engin. Mining Journ.-Press **116**. 110—11. 1923. State Mining Experiment Station Rolla [Mo.].) K. LINDNER.

**P. Gaubert**, *Über die Bestimmung der Mineralien durch mikroskopische Beobachtung ihres Striches.* Man läßt das zu untersuchende Mineral einen Strich auf einem Objektträger erzeugen, befeuchtet denselben mit einem Tropfen einer Fl., deren Brechungsindex dem des Glases nahe ist, bedeckt alles mit einem Deckglas u. beobachtet u. Mk. Nach der Form, der Durchsichtigkeit, den opt. Eigen-

schaften usw. der Teilchen kann man die Art des Minerals bestimmen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **177**. 960—62. 1923.) BIKERMAN.

**J. Orcel**, *Bemerkungen über die Anwendung des Cupferrons bei Analyse von natürlichen Silicaten und Aluminaten.* Die von $SiO_2 \cdot aq$ getrennte Lsg. wird mit $NH_3$ gefällt, der Nd. wieder (zweimal) gel. u. gefällt, um das adsorbierte $Mg(OH)_2$ zu befreien, darauf gel. in HCl, so daß die Konz. der Lsg. an HCl 5% beträgt, u. mit einer 5%ig. Lsg. des *Cupferrons* in der Kälte gefällt; das Reagens wird zugesetzt, bis eine vorübergehende Trübung des Nitrosophenylhydroxylamins erschienen ist. Der Nd. wird geglüht u. gewogen; $TiO_2$ nach der Auflsg. in $KHSO_4$ colorimetr. bestimmt, $Fe_2O_3$ nach der Differenz. Das Filtrat wird bis zur Trockne eingedampft, mit $H_2SO_4$ versetzt u. wieder eingeengt, um die organ. Substanzen zu verkohlen; im wss. Auszuge fällt man das $Al(OH)_3$ bei Ggw. von $NH_4NO_3$. Die auf Chlorite u. Spinelle aus Madagaskar angewandte Methode lieferte befriedigende Ergebnisse. (Bull. Soc. franç. Minéral. **46**. 66—72. 1923.) BIKERMAN.

## Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

**M. Egoroff**, *Einiges über die Eigenschaften des Phytins.* Kritische Besprechung der zur Best. des Phytins angewandten Methoden. Da durch die $HNO_3$ der Mo-Lsg. vom Phytin mineral. $P_2O_5$ abgespalten wird, ist die Mo-Methode zur Best. des Phytins nicht anwendbar. Am genausten ist bisher die Methode von SCHULKE-CASTORO. (Russ. Journ. f. exper. Landw. **1914**; ausführl. Ref. vgl. Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung **2**. Abt. A. 385—86. 1923. Ref. KORDES.) BERJU.

**G. Testoni**, *Methylpentosane in Cerealien.* Durch exakte Verss. wurde nachgewiesen, daß die Methode von TOLLENS zur Best. von *Methylpentosanen* in Cerealien ungenaue Werte gibt, da Stärke u. gewisse Kleiebestandteile bei der Dest. mit HCl *Hydroxymethylfurfurol* bilden, welches sich gegenüber Phloroglucin u. Anilinacetat genau wie Methylfurfurol verhält. Diese Fehlerquelle läßt sich ausschalten, wenn man das erste Destillat zum zweiten Male überdest. u. dann erst die Phloroglucinfällung vornimmt. (Staz. sperim. agrar. ital. **56**. 378—85. 1923. Bologna.) GR.

**G. Lo Priore**, *Die Guareschische Reaktion auf Albuminoide.* Mit $H_2SO_4$ entfärbtes *Hofmanns-Violett* ist ein Reagens auf Alkalität, soll jedoch auch Aminosäuren u. alle die N-Verbb. anzeigen, welche sehr schwach alkal. bezw. sehr schwach sauer sind wie die Albuminoide. Exakte Verss. ergaben jedoch, daß die Rk. auf Albuminoide nicht spezif. ist, sondern generell auf N-Verbb. von schwacher Alkalität bis zum schwachen Säuregrade geht. (Staz. sperim. agrar. ital. **56**. 285. bis 301. 1923.) GRIMME.

**K. Ikeda**, *Über die Differentialdiagnose des Exsudats und Transsudats mittels der Permanganat reduzierenden Kraft.* Exsudate reduzieren viel stärker als Transsudate. Wenn der nach einer nicht näher beschriebenen Meßmethode ermittelte Reduktionswert über 128 liegt, nimmt Vf. ein Exsudat, wenn er unter 32 liegt, ein Transsudat an. (Journ. of oriental med. **1**. 34. 1923. Dairen [Südmandschurei], Hosp.; Ber. ges. Physiol. **20**. 316. Ref. STRAUSS.) SPIEGEL.

**E. J. Bigwood und W. S. Ladd**, *Die qualitativen Proben für Acetonkörper. Ihre Bedeutung und ihr Wert.* Es werden bestimmte Ausführungsformen für die Nitroprussidnatrium- u. die $FeCl_3$-Probe gegeben. Jene ist positiv für reines Aceton, aber auch für davon möglichst freie Acetessigsäure, die $FeCl_3$-Probe für reines Aceton negativ. Die im Harn vorhandenen Elektrolyten, besonders NaCl, verstärken die Farbe des Ringes bei der Nitroprussidprobe. Beide Proben können nur in gröbster Annäherung zur Schätzung der Mengen Aceton u. Acetessigsäure dienen. (Journ. Biol. Chem. **58**. 347—61. 1923. Baltimore, JOHNS HOPKINS Univ. and Hosp. New York, Columbia Univ.; Presbyterian Hosp.) SPIEGEL.

**E. Fauré-Fremiet** und **J. Dragoiu**, *Zur mikrochemischen Charakterisierung einer Schwefelverbindung in der granulierten Epithelzelle der Lunge.* An Stelle eines früher angegebenen Cd-Reagens zum mikrochem. S-Nachweis empfehlen Vff. eine Mischung von 5 Teilen Bleiacetat u. 100 Teilen 10%ig. Formol. Die Lipoidgranula der Zellen färben sich bei Anwendung dieser Fixierfl. schwach. Die Hopkinsche Rk. auf *Glutathion* fiel im Lungengewebe negtiv aus, woraus Vff. schließen, daß das Glutathion, wenn überhaupt, nur im oxydierten Zustande vorhanden sein kann. Das Formol wirkt im obigen S-Reagens nicht nur fixierend, sondern reduzierend auf die S-Verb. u. läßt die Sulfhydrilgruppe hervortreten. (C. r. soc. de biologie **89**. 304—6. 1923.) LEWIN.

**Kipper**, *Über den Nachweis des Formaldehyds in Leichen.* Am empfindlichsten ist der Nachweis nach HASSE (Pharm. Zentralhalle **61**. 177; C. **1920**. II. 762), beinahe gleichwertig damit die Rk. mit Milch statt mit Pepton (modifizierte Hehnersche Rk.). Bei längerem Liegen der Leichenteile vor der Unters. kann an Stelle des Nachweises von Formaldehyd derjenige von größeren Mengen Ameisensäure treten. Formaldehyd kann in Leichen durch Einw. von Holzrauch, vielleicht auch von Braunkohlenrauch kommen. (Dtsch. Ztschr. f. d. ges. gerichtl. Medizin **3**. 154—61. 1923. Berlin, Inst. f. gerichtl. Med.) SPIEGEL.

**Fritz Wischo**, *Kurze Bemerkungen über die Prüfung des Äthers zur Narkose.* Die Prüfung von Narkose-Ä. nach BAUMANN (Schweiz. Med. Wchschr. **53**. Nr. 25) mit NESZLERS Reagens (vorwiegend auf Aldehyd u. Vinylalkohol) u. mit JORRISSONS Reagens (0,4 g Vanadinsäure in 4 ccm $H_2SO_4$ u. W. auf 100 ccm) ist zu empfehlen. 2 ccm des letzteren färben sich mit 10 ccm Ä. bei Ggw. von Peroxyden rosarot bis blutrot. Aldehyde u. ungesätt. Alkohole färben das Reagens nach einiger Zeit blau. Diese schnell auszuführenden Proben werden an Stelle der Proben mit KOH u. KJ zur Aufnahme in die Pharmakopöe empfohlen. — Bei der Narkose mit möglichst W.- u. A.-freiem Ä. tritt Cyanose u. Reizhusten auf; bei Zusatz von mindestens 2% absol. A. schwinden diese Erscheinungen. (Pharm. Monatsh. **4**. 195 bis 196. 1923. Graz, Chem.-pharm. Werke.) DIETZE.

---

**Ludwig Fuchs**, Brünn, *Vorrichtung zur selbsttätigen Entnahme von Proben aus strömenden industriellen Flüssigkeiten* mit zeitweiliger Entleerung eines Vorprobegefäßes, dad. gek., daß die Fl. regelbar u. unmittelbar in ein Vorprobegefäß eintritt u. dieses mit Entleerungsvorr. versehen ist, von denen die engere Fl. aus dem Vorprobegefäß in das Probegefäß abführt, während die weitere von einer bestimmten Höhe ab das Vorprobegefäß schnell entleert. — Es wird das bei bekannten ähnlichen Vorr. eintretende. Verspritzen von Fl. vermieden; diesen gegenüber zeichnet sich die neue Einrichtung auch durch größere Einfachheit aus. (**D. R. P. 383721** Kl. 421 vom 13/12. 1921, ausg. 30/10. 1923.) KÜHLING.

**Richard von der Heide**, Charlottenburg, *Bestimmung des Volumens bezw. des spezifischen Gewichts von lebenden und toten Körpern* durch Verändern u. Auswerten der D. der den Körper umgebenden Luft, dad. gek., daß zwecks Herbeiführens der neuen auszuwertenden Luftdichte der Inhalt der Meßzelle an Luft durch unmittelbares Einführen oder Entnehmen genau bestimmter Mengen atm. Luft verändert u. der neu in der Zelle sich einstellende Druck, der ein unmittelbares Maß für das durch den Körper verdrängte Luftvol. ergibt, gemessen wird. — Das Verf. ist einfacher wie die bekannten Verff., bei denen die D. der in einer Zelle befindlichen Körper verändert wird, umständliche Berechnungen sind nicht erforderlich, auch besteht die Möglichkeit, in einem zusammenhängenden Vers. eine Anzahl Vergleichsergebnisse zu erhalten. (**D. R. P. 383719** Kl. 421 vom 30/8. 1921, ausg. 17/10. 1923.) KÜHLING.

**Richard von der Heide**, Charlottenburg, *Bestimmung des spezifischen Gewichts von lebenden und toten Körpern*, dad. gek., daß diese in einen von der Außenluft abgeschlossenen Kasten gebracht werden u. sodann nach Ermittelung von Temp., Druck u. Feuchtigkeitsgehalt der Luft eine bestimmte Menge derselben durch die gleiche Menge eines Fremdgases ersetzt u. nach nochmaliger Ermittelung von Temp., Druck u. Feuchtigkeit durch nachfolgende Analyse der prozentuale Gehalt des Fremdgases in der eingeschlossenen Luft festgestellt wird. — Als auch für lebende Wesen unschädliches Fremdgas kann $N_2O$ verwendet werden. Ist $f$ der gefundene %-Gehalt an Fremdgas, $a$ das Vol. des Kastens, $x$ das Vol. des Körpers, dessen D. bestimmt werden soll, so gilt: $100 : f = (a - x) : b$, u. die gesuchte Dichte ist $= \frac{\text{absol. Gewicht} \times f}{fa - 100\,b}$. (**D. R. P. 384272** Kl. 421 vom 22/7. 1921, ausg. 29/10. 1923.) KÜHLING.

**Frankfurter Gasgesellschaft, Anton Bürger** und **Joseph Kronenberger**, Frankfurt a. M., *Verfahren zur ununterbrochenen Analyse von Gasgemischen, insbesondere Rauchgasen durch Absorption des einen Gemischteils* u. Messung des Restteils unter Verwendung eines Schwimmers oder einer anderen auf Druck ansprechenden Vorr., dad. gek., daß die Abströmung des Restteils aus der Schwimmerglocke oder der sonstigen auf Druck ansprechenden Vorr. ununterbrochen durch eine von vornherein bemessene Austrittsöffnung der Glocke o. dgl. erfolgt. — 2. Schwimmerglocke zur Messung des Restteils des Gasgemisches nach dem Verf. gemäß Anspruch 1, dad. gek., daß als Austrittsöffnung in der Glocke ein teilweise in die Sperrfl. eintauchender Schlitz vorgesehen ist. (**D. R. P. 383720** Kl. 421 vom 21/3. 1922, ausg. 30/10. 1923.) KÜHLING.

**Paul Nettmann**, Köln a. Rh., *Einrichtung bei automatisch arbeitenden Gasuntersuchungsapparaten zur Verdichtung des bei Atmosphärenunterdruck in den Gasraum eingesaugten Gasvolumens auf Atmosphärendruck*, dad. gek., daß eine mit einem abzweigenden Ende in das Absorptionsmittel reichende Verbindungsleitung des Gasmeßraumes mit der Atm. während des Gasansaugens durch das Absorptionsmittel geschlossen wird u. während der Druckperiode das abgefangene Gasvol. mit der äußeren Atm. in Verb. bringt. (**D. R. P. 387545** Kl. 421 vom 15/3. 1923, ausg. 4/1. 1924.) KÜHLING.

**Alessandro Coppola-Fabrizj**, Berlin, *Gasbürette mit U-förmigem Meßrohr und Niveaugefäß besonders für Stickstoffuntersuchungen*, dad. gek., daß das Niveaugefäß 2 Ausbuchtungen besitzt, von denen die obere mit dem Reaktionsmittel (KOH-Lsg.) gefüllt ist, u. mit dem unteren Teile des U-förmigen Manometerrohres in Verb. gesetzt werden kann, während die untere Ausbuchtung mit Hg gefüllt ist u. mit dem unteren Teil der Bürette in Verb. gesetzt werden kann. — Die Vorr. ermöglicht es, ohne Berechnung das Normalvol. u. gleichzeitig das Gewicht des aufgefangenen Gases nach kurzer Einstellung des Barometers zu bestimmen. (**D. R. P. 387544** Kl. 421 vom 2/10. 1921, ausg. 4/1. 1924.) KÜHLING.

**Adolf Dosch**, Charlottenburg, *Bestimmung des spezifischen Gewichts von Gasen und Analyse von Gasgemischen*, wobei die Gase durch eine Schleudervorr. hindurchgeführt werden u. der Gasdruck an einer geeigneten Stelle der Schleudervorr. gemessen wird, dad. gek., daß durch geeignete Einrichtungen die Gasströmung von Hand oder selbsttätig durch die Schleudervorr. hindurch zeitweilig für kurze Zeit (bis zu einer Anzahl Sekk.) unterbrochen wird u. während dieser Unterbrechung die Messung des erzeugten Gasdruckes erfolgt. — Vorr. zur Ausübung des Verf., gek. durch die Benutzung einer Schleudervorr., die aus einem oder mehreren rechtwinklig zur Umdrehungsachse stehenden Ausflußrohren besteht. — Das Meßergebnis ist unabhängig von der Höhe des Druckes an der Gasentnahmestelle, den Wider-

ständen in den Gaszuleitungen u. dgl. (**D. R. P. 387404** Kl. 421 vom 4/7. 1922, ausg. 28/12. 1923.) KÜHLING.

**Alessandro Coppola-Fabrizj**, Berlin, *Verbrennungseinrichtung für chemische Analyse, z. B. für Kohlenwasserstoff- und Stickstoffuntersuchungen*, 1. gek. durch einen besonderen Halter, welcher in einem Bajonett endet u. 2 Griffe oder Spitzen zum Tragen des Schiffchens besitzt. — 2. dad. gek., daß der eine Griff an einem verschiebbaren Draht angebracht ist. — 3. dad. gek, daß das Schiffchen sich von einem Ende zum anderen allmählich verjüngt. — Das Schiffchen, welches den zu analysierenden Stoff enthält, besteht aus Pt; es dient als Heizwiderstand. (**D. R. P. 387543** Kl. 421 vom 2/10. 1921, ausg. 29/12. 1923.) KÜHLING.

**Stössel & Co.**, Wädenswil, (Erfinder: **H. Greinacher**, Zürich), Schweiz, *Messen des Staubgehalts der Luft*, dad. gek., daß an 2 hintereinander geschaltete, radioakt. bestrahlte Ionisierungskammern, von denen die eine staubfreie bezw. Luft enthält, deren Staubgehalt bekannt ist, die andere dagegen von der Luft durchströmt wird, deren Staubgehalt bestimmt werden soll, eine konstante Spannung gelegt u. die Potentialänderung an der Verbindungsstelle der Kammern durch ein Elektrometer gemessen wird. — 2. Vorr. zur Ausübung des Verf., dad. gek., daß die in den Ionisationskammern befindlichen Elektroden mit radioakt. Stoff belegt sind u. deren Verbindungsstelle mit einem Elektrometerfaden verbunden ist, der sich zwischen 2 vertikalen Metallstreifen befindet, deren Enden nach unten konvergieren. — Das Verfahren ist wesentlich einfacher als die bekannten, auf der Wägung des Staubgehalts bezw. auf der Sichtbarmachung des Staubes beruhenden Verff. Die Vorr. kann in handliche, leicht tragbare Form gebracht werden. (**D. R. P. 387474** Kl. 421 vom 12/5. 1922, ausg. 4/1. 1924.) KÜHLING.

# H. Angewandte Chemie.

## V. Anorganische Industrie.

**Albert Hutin**, *Schwefelsäure aus Gips.* Vf. schildert die Verff. zur Herst. von $H_2SO_4$ aus Gips. (Moniteur scient. [5] **13**. 254—55. 1923.) JUNG.

**Zur Frage** *des synthetischen Ammoniaks. Der Fauserprozeß.* Illustrierte Beschreibung einer Anlage der Società Elettrochimica Novarese zur Gewinnung von $NH_3$, $HNO_3$ u. $NH_4NO_3$ nach FAUSER. Das Verf. lehnt sich eng an das von HABER an, arbeitet aber mit noch höherem Druck (300 Atm.). Bemerkenswert ist, daß durch den Kompressor mit dem N-H-Gemisch auch W., das zugleich als Schmiermittel wirkt, in den Kontaktapp. gepreßt wird u. daß der aus der Frank-Caroschen $NH_3$-Oxydationsanlage gewonnene 97%ige N nach Reinigung zur $NH_3$-Synthese verwandt wird. (Rev. des produits chim. **26**. 401—4. 1923.) REIHLEN.

**Edgar D. Mc Collum** und **Farrington Daniels**, *Versuche über den Flammbogenprozeß zur Stickstoffixierung.* Stickoxyde lassen sich mit Vorteil durch $SiO_2$-Gel absorbieren. Die Ausbeuten steigen nicht durch Verstärkung der Durchflußgeschwindigkeit des Luftstromes durch den Flammenbogen, bei Unterbrechung des Bogens u. bei Veränderung der Bogenform, wohl aber durch erhöhte Voltzahl. (Ind. and Engin. Chem. **15**. 1173—75. 1923. Madison [Wisc.].) GRIMME.

**Charles F. Geiger**, *Geschichte der Entwicklung feuerfester Stoffe aus Siliciumcarbid.* Geschichtlicher Rückblick. (Journ. Amer. Ceram. Soc. **6**. 301—6. 1923.) MARCKWALD.

**N. K. Chaney**, **Arthur B. Ray** und **Ancel St. John**, *Die Eigenschaften von aktivierter Kohle, welche ihre technische Verwendbarkeit bestimmen.* Sammelbericht über die Herst. von aktivierter Kohle u. ihre Eigenschaften, geordnet nach dem Verwendungszwecke. (Ind. and Engin. Chem. **15**. 1244—55. 1923. Long Island City [N. Y.].) GRIMME.

**B. Waeser**, *Die Auswertung der Kalisalze.* Vf. erörtert die Verwertung der Abfälle der Kaliindustrie. (Metallbörse **14.** 10—12.) JUNG.

**C. Montemartini** und **L. Losana**, *Verwendung von Aluminiumkalisilicaten.* Die mit *Leucit* u. *Lava vom Vesuv* angestellten Verss. zeigten, daß beim Glühen mit Kohle in N-Strome das gesamte Kali abdestilliert unter teilweisem Übergang in Cyanid. Der Destillationsrückstand enthält ca. 13% N als Nitrid u. zwar nicht nur als *Aluminiumnitrid*, AlN, sondern auch *Siliconitrit*, $Si_3N_4$. Werden die Nitride bei ca. 1000° in HCl-Gas erhitzt, so entsteht $NH_4Cl$ neben den entsprechenden Al- u. Si-Verbb. (Giorn. di Chim. ind. ed appl. **5.** 487—95. 1923. Turin.) GRIMME.

**K. B. Thews** und **F. J. Heinle**, *Extraktion und Gewinnung von Radium, Vanadium und Uran aus Carnotit.* Das in der üblichen Weise hergestellte Erzkonzentrat wird in eisernen Kesseln mit der doppelten Menge W. u. ca. 85 kg Sodaasche auf je 1% vorhandenes Uran unter beständigem Rühren 6—10 Stdn. gekocht, wodurch die in Säure unl. Ra- u. Ba-Salze in säurel. Carbonate übergeführt werden u. nebenbei Na-Uranylcarbonat u. Na-Vanadat entstehen. Lsg. abdekantieren u. Rückstand sulfatfrei waschen. Vereinigte Fll. bis zur Salzhaut abdampfen u. vom auskrystallisierenden Na-Uranylcarbonat abfiltrieren. Na-Vanadat bleibt in der Mutterlauge. Beide werden dann in üblicher Weise weiter verarbeitet. Der Rückstand der Sodakochung wird mit 20% sulfatfreiem W. angerührt u. in geeigneten Gefäßen mit reiner HCl eben angesäuert, 20—60 Minuten gekocht, durch Filterpressen filtriert u. Ba-frei gewaschen. Darauf fällen des Ra mit $H_2SO_4$ als Sulfat. Nd. 2—4 Tage absitzen lassen u. schließlich abfiltrieren. Rückstand im Autoklaven mit der doppelten Menge Sodaasche, 10% NaOH u. 4 Teilen W. 12 Stdn. kochen, Ra-Ba-Carbonat auswaschen, mit HCl zers. u. zur Krystallisation bringen. (Ind. and Engin. Chem. **15.** 1159—61. 1923. Cheswick [PA.].) GRIMME.

---

**The Roessler & Hasslacher Chemical Company**, New York, V. St. A., übert. von: **Alois Schaidhauf**, Frankfurt a. M., Deutschland, *Haltbarmachen von alkalischen Bleichflüssigkeiten.* (**Can. P. 230967** vom 17/10. 1913, ausg. 8/5. 1923. — C. **1922.** IV. 874 [Deutsche Gold- u. Silber-Scheideanstalt].) FRANZ.

**Verein für chemische und metallurgische Produktion**, Aussig, Tschechoslowakei, *Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Schwefelsäure in Bleikammern.* (**D. R. P. 388468** Kl. 12i vom 11/4. 1922, ausg. 14/1. 1924. — C. **1923.** IV. 399 [E. P. 195960].) KAUSCH.

**Theodor Erich Springmann**, Charlottenburg, *Gewinnung von Stickoxyden.* (**D. R. P. 388415** Kl. 21i vom 11/1. 1921, ausg. 12/1. 1924. — C. **1923.** IV. 912.) KAUSCH.

**Ivar Walfrid Cederberg**, Berlin und **Mattias Bäckström**, Djersholm, Schweden, *Apparat für die katalytische Ammoniakoxydation.* (**Can. P. 231302** vom 14/7. 1922, ausg. 22/5. 1923. — C. **1923.** IV. 572.) KAUSCH.

**Ernst Stallbaum**, Charlottenburg, *Vorrichtung zur Förderung von Ätzkalk* in dickbreiiger oder speckiger Form, namentlich für *Ammoniakdestillierapp.*, 1. bestehend aus einem Druckzylinder, aus dem der Kalk mittels eines Kolbens, auf welchen Druckwasser wirkt, herausgepreßt u. den Verbrauchsapp. zugeführt wird. — 2. dad. gek., daß an Stelle von Druckwasser ein oder mehrere Belastungsgewichte treten. (**D. R. P. 388381** Kl. 12g vom 10/1. 1922, ausg. 12/1. 1924.) KAUSCH.

**D. Gardner**, Weybridge, Surrey u. **L. Taverner**, London, *Verarbeitung titanhaltiger Eisenerze.* Die Erze, z. B. Ilmenit, werden mit Siliciden, wie Ca, Ti-, Fe- oder Ba-Silicid bezw. Mischungen von Siliciden u. Oxyden verschmolzen, wobei prakt. Ti-freies Fe u. prakt. Fe-freie Ti-haltige Schlacke gewonnen wird. Zwecks Gewinnung von Titanfarbstoff wird letztere in üblicher Weise völlig vom Fe u.

anderen unerwünschten Beimengungen wie Mn befreit. (E. P. **207247** vom 21/8. 1922, ausg. 20/12. 1923.) Kühling.

**Louis Edward Barton**, Niagara Falls, N. Y., übert. an: **The Titanium Pigment Company, Incorporated**, New York, *Titanoxydverbindungen.* (Can. P. **231297** vom 1/5. 1922, ausg. 22/5. 1923. — C. **1923**. II. 966 [Titanium Pigment Company Inc.].) Kausch.

**Badische Anilin- & Sodafabrik** (Erfinder: **Wilh. Meiser** u. **Felix Lindner**), Ludwigshafen a. Rh., *Auffrischung schwefelhaltiger Absorptionskohle*, darin bestehend, daß man die Kohle bei mäßiger Temp. abröstet. (D. R. P. **387445** Kl. 26d vom 1/6. 1920, ausg. 28/12. 1923.) Oelker.

**Lohmann-Metall G. m. b. H.**, Berlin-Neukölln, *Formstücke aus Wolfram- oder Molybdänkarbid.* (Oe. P. **94522** vom 30/10. 1920, u. Oe. P. **94523** [Zus.-Pat.] vom 27/9. 1921, ausg. 10/10. 1923. D. Priorr. 2/1., 29/1., 11/4. u. 16/5. 1914. — C. **1922**. II. 807; **1922**. IV. 751; **1923**. II. 1239.) Kühling.

**Seiichi Takahata**, London, **Tully Gas Plants Limited**, Newark-on-Trent, **John Harry West**, Bayswater und **Arthur Jaques**, Waterloo, Engl., *Herstellung von Wasserstoff.* (D. R. P. **388464** Kl. 12i vom 8/10. 1922, ausg. 14/1. 1924. E. Prior. 13/10. 1921. — C. **1923**. IV. 852.) Kausch.

**Verein für chemische und metallurgische Produktion**, Aussig a. E., Tschechoslowakei, *Herstellung besonders kalireicher Manganite* als Ausgangsmaterial für die Permanganatfabrikation, 1. dad. gek., daß die Oxydation organ. Substanzen mit $KMnO_4$ in ätzalkal. Lsg. vorgenommen wird. — 2. dad. gek., daß der bei der Oxydation organ. Stoffe mit $KMnO_4$ erhaltene Mn-Schlamm mit KOH, gegebenenfalls nach vorhergegangener Trocknung nachbehandelt wird. (D. R. P. **388370** Kl. 12n vom 24/3. 1922, ausg. 12/1. 1924.) Kausch.

**T. P. Hilditch**, Grappenhall, Chesire, **H. J. Wheaton** und **Crosfield & Sons, Ltd.**, Lower Walton bei Warrington, Lancashire, *Basenaustauschende Verbindungen.* Man behandelt eine Lsg. von Alkalisilicat von einer 40° Tw. nicht überschreitenden Konz. mit Lsgg. von Natrium- oder Ammoniumpyroborat, -dichromat, -bicarbonat, -metaphosphat-, saurem Phosphat, -pyrosulfat, -bisulfat, -bisulfit oder Mischungen dieser mit oder ohne Zusatz von Alkalialuminat. Das entstehende Gel wird getrocknet u. ausgewaschen. (E. P. **206267** vom 14/8. 1922, ausg, 29/11. 1923.) Kausch.

## VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

**Charles Wadsworth**, *Die Herstellung von saurem Phosphat im Großbetriebe in der Fabrik der Davison Chemical Company.* Die techn. Ausgestaltung der Fabrik zur Herst. *sauren Phosphats* wird an Hand zahlreicher Abbildungen eingehend beschrieben. (Chem. Metallurg. Engineering **29**. 265—70. 1923.) Rühle.

**G. d'Ippolito**, *Neuere Versuche und Erwägungen über die Wirkung des Mangans auf die Vegetation.* Vegetations- u. Feldverss. ergaben merkbare Ernteteigerungen durch Beidüngung mit Mangansalzen. $MnO_2$ wirkte stärker als $Mn_2(SO_4)_3$. (Staz. sperim. agrar. ital. **56**. 386—400. 1923. Modena.) Grimme.

**V. Agafonoff**, *Über die Grenze der Humusanhäufung im Erdboden auf Grund von Beobachtungen an dem Erdboden im Departement Nièvre.* Vf. hat die Zus. einer 10 cm dicken Bodenschicht, die sich im Departement Nièvre in der Nähe von Champollement auf einer aus Sandstein erbauten Mauer in den Ruinen einer galloromanischen Stadt seit annähernd 2000 Jahren gebildet hat, untersucht u. vergleicht sie mit derjenigen des Erdbodens, wie er sich in der Umgebung jener Stadt auf demselben Sandstein findet. Die beiden Bodenarten stimmen hinsichtlich ihrer mineralog. Zus. u. ihres Humusgehaltes nahezu überein, woraus folgt, daß das Gleichgewicht, welches sich zwischen der Anhäufung von organ. Stoffen im Erdboden u. ihrer Zers., insbesondere im Tschernoziom (schwarze Erde), ausbildet, bei

den untersuchten Bodenarten schon nach höchstens 2000 Jahren erreicht ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **177**. 828—30. 1923.) Böttger.

**R. Ganßen (Gans)**, *Boden und Dünger.* Aus den Tonerdesilicaten entstehen im ariden Klima, wenn mindestens 3 Mol. $SiO_2$ auf 1 Mol. $Al_2O_3$ zugegen sind, zeolithische Silicate, bei denen auf 1 Mol. $Al_2O_3$ annähernd 1 Mol. Base gebunden sind. Bei dieser Bindung seiner reaktionsfähigen Silicate wird der Boden eine annähernd neutrale Rk. zeigen. Die Formulierung eines neutralen Bodens ist also: $>$3 Mol. $SiO_2$ : 1 Mol $Al_2O_3$ : 1 Mol. Base. Im humiden Klima geht leicht ein Teil der Basen durch Auswaschung verloren, wodurch dann ein saures zeolith. Silicat entsteht, das bei Ggw. von mindestens 3 Mol. $SiO_2$ auf 1 Mol. $Al_2O_3$ durch die Formulierung $>$3 Mol. $SiO_2$ : 1 Mol. $Al_2O_3$ : $<$1 Mol. Base ausgedrückt werden kann. Sind weniger als 3 Mol. $SiO_2$ vorhanden, so resultiert, wenn nach Abzug der durch mindestens 3 Mol. $SiO_2$ gebundenen $Al_2O_3$ weniger als 1 Mol. Basen gebunden ist, ein saurer Boden u. natürlich ein alkal. Boden, wenn mehr als 1 Mol. Basen gebunden sind. Die $SiO_2$-$Al_2O_3$-Gele können diese Bindung der Basen nur ausüben, wenn sie sich in mol. Mischungen im Boden befinden. Fast alle bisher untersuchten fruchtbaren Böden zeigen ein annähernd neutrales mol. Verhältnis von $>$3 Mol. $SiO_2$ : 1 Mol. Base. Die bessere Löslichkeit der Nährstoffe in diesen Böden kann durch die Ggw. größerer Mengen absorptiv gesätt. zeolith. Silicate erklärt werden, deren Basen sehr leicht austauschbar u. leichter l. sind als die der sauren Zeolithe. Bei der $P_2O_5$ bewirkt die große Oberfläche der sie bindenden kolloidalen Silicate eine feinere Verteilung der Phosphate u. somit deren größere Lösungsgeschwindigkeit. In den sauren u. häufig eisenreichen Böden geht die $P_2O_5$ in die gröbere Form der schwieriger assimilierbaren Al- u. Fe-Phosphate über. Über die Düngung der Böden siehe Gans, Internat. Mitteil. f. Bodenkunde **10**. 186; C. **1921**. I. 752. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung **2**. Abt. A. 370—82. 1923.) Berju.

**Werner Gabel**, *Beitrag zur Zusammensetzung von Saatgutbeizen.* Kalimat, Hersteller Chemische Fabrik L. Meyer, Mainz, besteht aus einer Lsg. von Phenol u. HCOH; Fungolit (Holzverkohlungsindustrie A.-G., Konstanz): Ferrirhodanid, Ferrichlorid, Hg, vermutlich als $HgCl_2$ u. aus mit HCl getränkter Kieselgur. (Ztschr. f. angew. Ch. **36**. 590. 1923. Magdeburg.) Jung.

**M. N.** und **P. N. Dvornikoff**, *Die Herstellung von Calciumarsenat mittels Chlor als oxydierendes Agens.* Vorschläge, an Stelle der bisher benutzten $HNO_3$ bei der Herst. des *Ungeziefermittels* Calciumarsenat $Cl_2$ zu verwenden. (Chem. Metallurg. Engineering **29**. 1058—59. 1923. New York.) Franckenstein.

**Bruno Waeser**, *Die technische Gewinnung der Arseniate und ihre Verwendung.* Die wichtigsten techn. dargestellten As-Präparate $Na_3AsO_4$, $Ca_3(AsO_4)_2$ u. $Pb_3(AsO_4)_2$ werden durch Oxydation von $As_2O_3$ durch $HNO_3$ u. durch nachherige Neutralisation der erhaltenen $H_3AsO_4$-Lsg. gewonnen. Als Katalysator dient Os oder dessen Oxyde. $HNO_3$ wird wiedergewonnen (beim Tonrillsystem 75%). Die techn. Anlage besteht aus Entwicklern, Absorptionsgefäßen, Neutralisier- u. Eindampfschalen. — Die Arseniate finden Hauptverwendung zur *Bekämpfung von Insektenschädlingen* der Pflanzen. (Metallbörse **13**. 1785. 1883. 1931. 1923. Berlin.) Ulmann.

**Henry D. Hooker, jr.**, *Kolloidales Kupferhydroxyd als Fungicid.* 10%ig. NaOH wird unter beständigem Rühren in eine $CuSO_4$-Lsg. eingegossen, bis die Fl. farblos wird. Ein Laugenüberschuß ist zu vermeiden, da sich sonst statt des hellblauen Nd. ein dunkelblauer bildet, der beim Stehen bald in schwarzes CuO übergeht. Nd. frei von $CuSO_4$ u. $Na_2SO_4$ waschen, bis der Nd. anfängt sich kolloidal zu lösen. Die Lsg. zeigte sich bei Spritzverss. als äußerst wirksam gegen pilzartige Obstschädlinge in Konz. 1 : 5000. Mit Vorteil verwendet man es in Verb. mit

Bleiarseniat u. Nicotinsulfat. (Ind. and Engin. Chem. **15**. 1177—78. 1923. Columbia [Miss.].) Grimme.

**Dujardin-Beaumetz**, *Die Rattenbekämpfung.* (Bericht der Sonderkommission.) Ausführlicher Bericht über die verschiedenen Mittel u. Wege. Die *bakteriellen Mittel* sind wegen der wechselnden Virulenz der Bakterien u. der Gefahr, daß bei zu geringer Virulenz Immunisierung statt Vernichtung eintritt, von wechselndem Erfolg. Von Giften wird neben den bekannten As- u. P-Präparaten besonders $BaCO_3$ empfohlen, das für Ratten bei 2 mg toxisch, für Geflügel u. Haustiere erst in wesentlich höheren Gaben gefährlich ist. Gute Erfolge gibt auch *Meerzwiebel*, für Ratten tox. zu 1 mg, unschädlich für Geflügel, von Katzen u. Hunden nicht genommen, doch ist der wechselnde Gehalt der Droge an giftiger Substanz nachteilig. Für Bereitung u. Auslegen der vorgenannten Präparate werden genaue Vorschriften gegeben. Mit Erfolg kann auch mit Mehl u. Zucker gemengtes $CaO$ u. $CaSO_4$ ausgelegt werden (dann Gefäße mit W. daneben!). Von Giftgasen ist $C_2H_2$ nicht sicher wirksam, $SO_2$ mit Erfolg verwendbar, *Chlorpikrin* wirksam, aber eventuell für Pflanzen gefährlich. Mischung von roher $H_2SO_4$ u. Teer, 1 : 9, verursacht, in die Gänge gebracht, bei den Tieren Entzündung der Füße u. treibt sie aus den Gängen. (Ann. d'Hyg. publ., industr. et soc. **1**. 124—44. 1923; Ber. ges. Physiol. **20**. 232. Ref. Richter [Breslau].) Spiegel.

**K. Braun**, *Giftpflanzen für Weidevieh. Moraea Dodomensis Vaup.* ist eine einer kleinen Schwertlilie ähnliche Pflanze der Gegend von Singidda im Bezirk Dodoma des vormaligen Deutsch-Ost-Afrika, deren Genuß Rinder fast immer tötet. Die Pflanze wird genau beschrieben, ebenso ihre Wrkg. u. die Behandlung des erkrankten Viehs. (Angew. Botanik **4**. 285—92. Stade, Biol. Reichsanstalt f. Land- u. Forstwirtschaft Nov./Dez. 1922.) Rammstedt.

**C. S. Robinson, O. B. Winter** und **Selma Bandemer**, *Untersuchung über den Düngewert von organischen Stickstoffverbindungen*, II. (I. vgl. Journ. Ind. and Engin. Chem. **13**. 933; C. **1921**. II. 27.) Anwendung der früher beschriebenen alkal. Oxydationsmethode mit $KMnO_4$ zur Best. des Düngewertes von organ. N-Verbb. auf Casein, Blutmehl, Ledermehl u. verschiedene andere Abfalldünger. Die erhaltenen Resultate sind in mehreren Tabellen zusammengestellt. (Ind. and Engin. Chem. **15**. 1179—82. 1923. East Lansing [Mich.].) Grimme.

**H. Neubauer** und **W. Schneider**, *Die Nährstoffaufnahme der Keimpflanzen und ihre Anwendung auf die Bestimmung des Nährstoffgehaltes der Böden.* Im Gegensatz zu den üblichen Methoden der Vegetationsverss. versuchten Vff. die in den Böden enthaltenen assimilierbaren Nährstoffe dadurch zu bestimmen, daß sie eine verhältnismäßig sehr kleine Bodenmenge durch eine große Anzahl von Pflanzen erschöpften. Für diesen Zweck wurden in je 100 g Boden, dem 300 g Glassand zugemischt wurde, 100 Roggenkörner eingesät u. am 18. Tage darauf die Pflanzen abgeerntet u. untersucht. Die Auswahl u. Herst. des Saatgutes, die Vorbereitung der geernteten Massen zur Best. ihres Aschen-$K_2O$- u. $P_2O_5$-Gehaltes u. die hierbei angewandten analyt. Methoden werden ausführlich beschrieben. Die Ergebnisse der $K_2O$—$P_2O_5$-Best. in den Ernteprodd. zeigten völlig befriedigende Übereinstimmung der Parallelbest. u. große Unterschiede bei den verschiedenen Böden. Für die Aufnahme von $K_2O$ wurden etwa 4—100 mg u. $P_2O_5$ 0—25 mg gefunden. Nach Ansicht der Vff. wird dieses neue Verf. gestatten, das ganze Jahr hindurch Massenunterss. von Kulturböden daraufhin anzustellen, ob sie arm, mäßig versorgt oder reich an $K_2O$ u. $P_2O_5$ sind. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung Abt. A **2**. 329—361. 1923. Bonn, Vers.-Stat.) Berju.

**O. Lemmermann** und **L. Fresenius**, *Über die Bestimmung der relativen Löslichkeit der Bodenphosphorsäure.* Vff. machen auf die gute Übereinstimmung der Ergebnisse eigener Verss. (vgl. Landw. Vers.-Stat. **89**. 81; C. **1917**. I. 680) mit den

von NEUBAUER (vgl. vorst. Ref.) mit dem gleichen Boden erhaltenen Resultaten aufmerksam. Neuere Unterss. der Vff. lieferten eine weitere Bestätigung für die Brauchbarkeit der in der obigen Abhandlung des Vf. beschriebenen Methode. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung Abt. A **2**. 363—69. 1923. Berlin, Landw. Hochschule.) BERJU.

**I. M. Kolthoff**, *Die colorimetrische Bestimmung des Wasserstoffexponenten im Boden.* Um eine klare Lsg. zu erhalten, wird die Bodenaufschwemmung durch Kieselgurpapier filtriert oder besser dialysiert, wobei störende Kolloide entfernt werden. Die Ggw. letzterer bewirkt unrichtige Werte u. ein allmähliches Umschlagen einiger Indicatoren nach der alkal. Seite hin, wobei vielleicht Oxydationsvorgänge mitspielen. Die Menge des W., mit dem der Boden aufgeschwemmt wird, ist ohne erhebliche Bedeutung. Bei $p_H < 5{,}5$ werden gewöhnlich unrichtige Ergebnisse erhalten. Gute Werte liefert folgendes Verf.: 20 g Boden werden mit 15 ccm W. gemischt in ein Faltenfilter von Pergamentpapier gebracht u. dieses in ein Dialysierglas mit 7 ccm dest. W. gestellt. Nach 24 Stdn. wird dann im Dialysat der $p_H$ bestimmt. Indicatoren: Bromphenolblau, Methylrot, Bromkresolpurpur, Bromthymolblau, Phenolrot, Kresolrot, Neutralrot, nicht Methylorange. (Chem. Weekblad **20**. 675—77. 1923. Utrecht, Univ.) GROSZFELD.

**W. M. Shaw** und **W. H. Mac Intire**, *Bestimmung des Gesamtschwefels in Böden und Silicatgesteinen.* 5—10 g der durch ein 0,5 mm-Sieb gegebenen Probe mischt man in geräumigem Ni-Tiegel mit der gleichen Menge wasserfreier Soda, durchfeuchtet mit 4 ccm W. auf je 10 g Boden, gibt unter jedesmaligem Durcharbeiten so oft je 1 g $Na_2O_2$ hinzu, bis die Mischung trocken ist, bedeckt letztere mit weiteren 25 g $Na_2O_2$ und erhitzt im elektr. Ofen $^1/_2$ Stde. auf 400—500°, erhöht dann die Temp. schnell auf ca. 900° und hält die Schmelze dabei 10 Min. Schnell abkühlen, Tiegel mit Inhalt in 600 ccm Becherglas geben, gebildetes Manganat durch Zusatz von 5 ccm A. zers., übergießen mit W. und langsam bis zum Sieden erhitzen, Lsg. abfiltrieren. Ungel. + Filter nochmals unter Zusatz von 1 g Soda mit 100 ccm W. kochen, filtrieren und auswaschen. Vereinigte Filtrate vorsichtig mit 80 ccm HCl ansäuern und auf 400 ccm konz. Bleibt die Fl. hierbei klar, so kann direkt mit $BaCl_2$ gefällt werden, sonst dampft man zur Krystallisation ab und nimmt mit 0,5 ccm HCl + 200 ccm W, auf, filtriert $SiO_2$ ab und fällt dann als $BaSO_4$. (Ind. and Engin. Chem. **15**. 1183—85. 1923. Knoxville [Tenn.] GRIMME.

---

**P. Jorgensen**, Aalestrup, Jütland, *Düngemittel.* Gepulverte, mit Knöllchen bedeckte Leguminosenwurzeln werden mit neutralisierter u. sterilisierter Erde gemischt, u. nach Zusatz nitrifizierender Bakterien u. Fäkalien bleibt die Mischung im Dunkeln sich selbst überlassen, bis die N-bindenden Bakterien der Leguminosenwurzeln sich kräftig entwickeln. Die Neutralisation der Erde erfolgt mittels CaO oder Ca-Phosphat. Das fertige Düngemittel kann mit Stalldünger oder Marschboden gemengt werden. (**E. P. 206363** vom 8/11. 1922, ausg. 29/11. 1923.) KÜ.

**Otto Lemmermann**, Berlin-Dahlem, *Herstellung Phosphorsäure sparender Düngemittel*, dad. gek., daß man $P_2O_5$ enthaltende Düngemittel mit gefällter oder kolloidaler $SiO_2$ vermischt. — Eine Mischung von 1 Teil $P_2O_5$ enthaltenden Düngemitteln u. $SiO_2$ der erwähnten Art besitzt dieselbe Düngewrkg. wie ein 3 Teile $P_2O_5$ enthaltendes Düngemittel bekannter Art. (**D. R. P. 384576** Kl. 16 vom 10/8. 1920, ausg. 3/11. 1923.) KÜHLING.

**Herbert H. Meyers**, Pittsburg, übert. an: **Armour Fertilizer Works**, Chicago, *Superphosphat.* Gepulvertes Rohphosphat wird mit verd. $H_3PO_4$ in solcher Menge u. von solcher Stärke gemischt, daß bei gewöhnlicher Temp. ein Brei entsteht u. völlige Umsetzung erst beim Erhitzen eintritt, wobei die M. zugleich fest wird. (**A. P. 1475959** vom 21/12. 1922, ausg. 4/12. 1923.) KÜHLING.

**Walther Schrauth**, Roßlau, Anh., *Herstellung eines nicht stäubenden und nicht ätzenden Düngemittels* gemäß Patenten 353493 u. 379418 (C. **1923**. IV. 647), dad. gek., daß Kalkstickstoff mit in neutralen Teer- oder Mineralölen gel. Sulfosäuren von KW-stoffen (Teerölen, Mineralölen, Harzölen u. dgl.) behandelt wird. — Verwendbar sind z. B. die beim Waschen von Rohölen u. Mineralölen mit konz. oder rauchender $H_2SO_4$ oder $SO_3$ entfallenden Mischungen. (**D. R. P. 379419** Kl. 16 vom 4/1. 1921, ausg. 24/8. 1923. Zus. zu D. R. P. 353493; C. 1922. IV. 238.) KÜ.

**Eric Hannaford Richards** und **Henry Brongham Hutchinson**, Harpenden, England, *Herstellung stickstoffhaltiger Dünger*. (**A. P. 1471979** vom 12/8. 1921, ausg. 23/10. 1923. — C. **1921**. II. 355.) KAUSCH.

**René Moritz**, Frankreich, *Düngemittel*. Kalkstickstoff wird mit $H_2SO_4$ durchgearbeitet. Bis zu 90% des Cyanamids gehen in Harnstoffsulfat, der Rest in $(NH_4)_2SO_4$, das Ca in $CaSO_4$ über. Die Menge der $H_2SO_4$ u. ihre Verdünnung ist so zu wählen, daß das Erzeugnis schwach sauer u. soviel W. zugegen ist, um das entstandene $CaSO_4$ zu hydratisieren. (**F. P. 561051** vom 15/1. 1923, ausg. 16/10. 1923.) KÜHLING.

**Pierre Marie Mazé**, Frankreich, *Düngemittel*. Kalkstickstoff wird mit fein verteiltem Torf, Bakterien, welche die Umwandlung des Cyanamids in Harnstoff begünstigen, u. mineral. Stoffen gemischt, welche die Lebenstätigkeit dieser Bakterien u. den Pflanzenwuchs unterstützen. (**F. P. 563118** vom 2/5. 1922, ausg. 27/11. 1923.) KÜHLING.

**Fritz Krantz**, München, und **Heinrich Krantz**, Bad Nauheim, *Düngemittel*. (**D. R. P. 386312** Kl. 16 vom 3/5. 1921, ausg. 7/12. 1923. — C. **1923**. IV. 647 [KRANTZ].) KÜHLING.

**Francis A. Barlett**, Stamford, V. St. A., *Bau- und Füllstoff*, besonders zum Füllen von *Hohlräumen in Bäumen*, bestehend aus der Mischung eines fein verteilten pflanzlichen Stoffes, eines nicht pflanzlichen Faserstoffes, eines Füllstoffes, eines Binde- u. eines Erhaltungsmittels. Geeignet ist z. B. eine Mischung von Holzmehl, Asbest, Zement, Asphalt u. Wasserglas. (**Can. P. 230955** vom 9/12. 1920, ausg. 8/5. 1923.) KÜHLING.

**Pierre Joseph Pion-Gaud**, Côte St. André, Isère, Frankreich, *Behandlung von Saatgut, wie Körnerfrüchten, Knollengewächsen oder Sträuchern, zwecks Erhöhung der Ertragsfähigkeit*. (**Can. P. 229348** vom 15/8. 1921, ausg. 6/3. 1923. — C. **1923**. IV. 646.) SCHOTTLÄNDER.

**Tetralin G. m. b. H.** und **Walther Riebensahm**, Berlin, *Darstellung von Mono- und Dichlor-1-ketotetrahydronaphthalin*, dad. gek., daß man 1-Ketotetrahydronaphthalin an sich oder in gel. Form mit 1 bezw. 2 Mol. $Cl_2$ behandelt. — 1-Ketotetrahydronaphthalin wird z. B. mit trockenem $Cl_2$ unter Rühren gesätt. Bei einer Gewichtszunahme von 2 Mol. erstarrt das Reaktionsprod. in Nädelchen, die nach Umkrystallisieren aus Eg. oder A. bei 75—76° schm. u. aus dem *Dichlor-1-ketotetrahydronaphthalin* bestehen. — Mäßigt man die Einw. des $Cl_2$ durch tiefe Temp. u. weitgehende Verdünnung des Ketons durch ein organ. Lösungsm., wie Eg., so kann durch Unterbrechung der Rk. nach Aufnahme von nur 1 Mol. $Cl_2$ ein *Monochlor-1-ketotetrahydronaphthalin*, aus A. Krystalle, F. 45°, erhalten werden. Die Prodd. finden vornehmlich als *Mottenvertilgungs-* u. *Schädlingsbekämpfungsmittel*, daneben auch als Zwischenprodd. bei der Herst. von Farbstoffen, Arzneimitteln, sowie in der Riechstoffindustrie Verwendung. (**D. R. P. 377587** Kl. 12o vom 6/8. 1921, ausg. 22/6. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

## VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

**Clark B. Carpenter** und **Carle R. Hayward**, *Das Gleichgewichtsdiagramm des Systems $Cu_2S$-FeS hinsichtlich der Rolle der fraglichen Reaktionen beim Schmelzen*

*von Kupfersulfiderzen.* Das System $Cu_2S$-*FeS* wird mit reinsten Materialien im ganzen Konz.-Gebiet an Hand der Erstarrungskurven untersucht. F. FeS 1163°, $Cu_2S$ 1128°. Es bilden sich an beiden Enden des Systems feste Lsgg. Die Löslichkeitsgrenzen liegen bei 92,5% FeS u. bei 50% $Cu_2S$. Zwischen 92,5 u. 50% FeS liegt ein eutekt. Gebiet. Das Eutekticum liegt zwischen 67,5 u. 68% FeS. Bei 950° beobachten Vff. einen Umwandlungspunkt im festen Zustande, den sie auf eine dimorphe Zustandsänderung des $Cu_2S$ zurückführen. Verbb. zwischen $Cu_2S$ u. FeS werden nicht beobachtet. In einigen Schmelzen zwischen 15 u. 45% FeS bemerken Vff. eine Vol. Vermehrung der erkalteten Schmelzen, im Zusammenhang damit die B. von metall. Cu. Das Optimum des Phänomens liegt bei 75% $Cu_2S$ + 25% FeS. Die B. von Cu nimmt bei längerem Erhitzen der Gemische auf 1260° stark zu. Daraus schließen Vff., daß die bereits früher beobachteten S-Verluste beim Erhitzen von FeS auf Tempp. über 1200 primär die B. von Fe u. sekundär die B. von Cu veranlassen. (Engin. Mining Journ.-Press **115**. 1055—61. 1923.) K. LI.

**H. M. Chance,** *Möglichkeiten der Sandflotation von Erzen in einer Trübe von großer Dichte.* Vf. beschreibt eine Flotationsanlage für Anthracit mit 20% Schiefer. Die Flotationsfl. besteht aus einem Gemisch von Seesand u. W., infolge dessen D. die Kohle vom Schiefer getrennt wird, welcher zu Boden sinkt, während die Kohle aus dem oberen Teil des Agiteurs auf Siebe herausgeschafft wird. Der Sand wird im Kreislauf dauernd wiederverwendet. Diese Art der Sandflotation ist auch für Erze angewandt worden. An Stelle des Sandes hat man Pyrite, Magnetite, Bleiglanz u. Kupfer verwendet u. gute Erfolge erzielt. Für Laboratoriumsverss. hat sich nach Angaben von SERGIO Methylenjodid sehr gut bewährt, welches gel. eine D. 3,35 besitzt u. dessen D. durch Lösen in $CCl_4$ noch erhöht werden kann. (Engin. Mining Journ.-Press **116**. 629—30. 1923. Philadelphia.) FRANCKENSTEIN.

**H. S. Worcester,** *Das Aussuchen, Einholen und Probenehmen des Carnotiterzes.* Vf. schildert die geolog. Verhältnisse des Carnotitvorkommens in Dolores (Colorado) u. gibt die Methoden des Aussuchens, des Einholens mit modernen Kippwagen sowie der Probeentnahme an. (Engin. Mining Journ.-Press **115**. 1068—71. 1923. Telluride [Col.].) K. LINDNER.

**Vorheizgebläse** *an einem neuen Kupolofen.* Eine nach den Angaben von E. SCHUBMANN-Dresden u. S. G. WERNER-Düsseldorf errichtete neue Kupolofen-Anlage der Griffin Wheel Co. in Chicago wird beschrieben. (Foundry **51**. 994 bis 96. 1923.) FRANCKENSTEIN.

**T. F. Baily,** *Ein verbesserter elektrischer Schmelzofen für Legierungen.* Die Vorteile des neuen Baily-Ofens bestehen in der Möglichkeit des schnellen Anheizens, der Verwendung von größeren Chargen u. der Erreichung von höherer Temp. (Chem. Metallurg. Engineering **29**. 1062—63. 1923. Ohio.) FRANCKENSTEIN.

**F. C. Edwards,** *Härten von Gußeisen durch Abkühlen.* Beschreibung einer Gießeinrichtung zum Gießen von Walzen. (Metal Ind. [London] **23**. 467—68. 1923.) FRANCKENSTEIN.

**John A. Rathbone,** *Centrifugal-Gußeisen.* Centrifugen-Gießformen eignen sich besonders zur Herst. von Ringen in Massenproduktion, sie besitzen gegenüber der üblichen Form die Vorteile, daß ein größerer Druck auf das Eisen ausgeübt wird u. daß andererseits die Form einen inneren Kern nicht benötigt. (Foundry **51**. 988—90. 1923.) FRANCKENSTEIN.

**Francis W. Rowe,** *Die Auswahl von Roheisensorten für hochwertiges Gußeisen.* (Vgl. Metal Ind. [London] **23**. 395; C. **1924**. I. 373.) Vf. kommt bei der Besprechung über die Auswahl von Roheisen zu dem Schluß, daß 1. nur Roheisensorten verwendet werden, die in ihrer Zus. mit dem Fertigprod. übereinstimmen, 2. Brenneisen verwendet werden, welche rein schmelzen, feines Korn u. hohe Festigkeit besitzen u. gleichmäßig in der Zus. sind, 3. unreine u. abnormale Eisen-

sorten vermieden werden u. 4. Roheisensorten mit niedrigem C-Gehalt wie kalt- oder halbkalterblasenes Eisen verwendet werden. (Metal Ind. [London] **23**. 443 bis 444. 1923.) FRANCKENSTEIN.

**Carl Sipp**, *Berichte über Perlit-Gußeisen.* PERLIT stellt die eutekt. Mischung von Ferrit- u. Cementeisen dar u. besteht aus Blättchen von Eisencarbiden u. Ferriten, die Seite an Seite liegen. Derartige Stähle zeichnen sich durch große Dehnbarkeit, Festigkeit u. Zähigkeit aus. Die Herstellungsweise wurde durch die Firma HEINRICH LANZ-Mannheim ausgearbeitet. Der Gang der Herst. besteht darin, die Menge des Graphits in einem Gußeisen möglichst zu reduzieren, dann denselben in feinste u. gleichmäßigste Verteilung zu bringen u. darauf den Rest in die Struktur des Perlitzustandes umzuwandeln. (Foundry **51**. 986—87. 1923.) FRANCKENSTEIN.

**O. Smalley**, *Gußeisen und Massenleistung.* Es werden die einzelnen bei der Fabrikation von Gußeisen in Frage kommenden Faktoren auf ihre Wrkg. hin untersucht. (Metal Ind. [London] **23** 541—42. 1923.) FRANCKENSTEIN.

**W. Norman Bratton**, *Molybdän in Gußeisen und eisernen Walzen.* Mo wird für Walzen u. zwar für Stahl mit geringem u. hohem Gehalt an C, für Gußeisen in Sand- u. Metallformen angewendet. Es wird dem geschmolzenen Metall im Ofen zugegeben ehe die Schlacke nach oben kommt u. bleibt im Stahl, ohne in die Schlacke zu gehen. Auf diese Art durchdringt es sehr innig den Schmelzfluß. Der Stahl wird durch einen Zusatz von ca. 0,50% Mo bedeutend gebessert. Ein Gehalt unter 0,15—0,25% ist ohne Einfluß. Auch im Zusammenhang mit Cr allein u. Cr u. Ni oder Cr u. V ist Mo anzuwenden. Graphit ist bei Ggw. von Mo nicht in Form von Flocken sondern als Klümpchen vorhanden. (Iron Age **112**. 1509—10. New York.) FRANCKENSTEIN.

**J. H. Reedy** und **J. S Machin**, *Die Oxydation von Ferrosulfat zu Ferrisulfat mittels Luft.* Beim Rio Tinto-Prozeß zur Extraktion von *Cu* aus pyrit. Erzen mittels $Fe_2(SO_4)_3$ fallen große Mengen von $FeSO_4$ an, welche zu $Fe_2(SO_4)_3$ regeneriert werden müssen. Dieses geschieht am praktischsten durch Überleiten der mit Luft gemischten $FeSO_4$-Lsg. über $MnO_2$. Ein einfacher App. ist an einer Figur beschrieben. Ausbeute ca. 82%. (Ind. and Engin. Chem. **15**. 1271—72. 1923. Urbana [Ill.].) GRIMME.

**Robert J. Anderson**, *Feuerbeständiges Material für die Aluminiumindustrie.* Vf. bespricht die Fabrikation von *Al-Metall* u. Herst. von *Al-Legierungen* mit besonderer Berücksichtigung der zur Anwendung gelangenden feuerbeständigen Materialien. (Metal Ind. [London] **23**. 441—42. 1923.) FRANCKENSTEIN.

**R. S. Mc Bride**, *Herstellung von Qualitäts-Metallen und Legierungen.* Die Betriebsanlagen, Walzwerke, Ofenanlagen, Schmiedehammer u. dgl. der INTERNATIONALEN NICKEL Co. in Huntington, W. Va. werden beschrieben. Zwecks Herst. von streck- u. hämmerbarem Ni u. Monel-Metall u. sonstigen Qualitätssorten werden die gleichen Arbeitsmethoden wie in der Fe-Industrie angewandt. (Chem. Metallurg. Engineering **29**. 745—751. 1923.) FRANCKENSTEIN.

**C. E. Mac Quigg**, *Handels-Legierungen von Chrom und Eisen.* Es werden die chem. physikal. u. elektr. Eigenschaften von Chromstahl mit einem Gehalt von 20% Cs u. darüber. der Einfluß des C-Gehaltes bei derartigen Legierungen u. die Arten des Bruches u. Korns von armen u. reichen C-Legierungen mit 20% Cr u. darüber je nach der Wärmebehandlung beschrieben. (Metal Ind. [London] **23**. 445—46. 469—70. Iron Age **112**. 1040—41. 1923.) FRANCKENSTEIN.

**Francis W. Rowe**, *Das Gießen von Marinegeschützmetall und verwandten Legierungen.* Nach einer Besprechung von binären u. ternären Legierungen wird die Art u. Weise des Gießens von Marinegeschützmetall (88% Cu, 10% Sn, 2% Zn) beschrieben u. dann auf die Eigenschaften von ähnlichen Legierungen ein-

gegangen. Zum Messen der Temp. empfiehlt Vf. ein von ihm beschriebenes Pyrometer. (Metal Ind. [London] **23.** 483—85. 1923.) FRANCKENSTEIN.

**G. v. Hanffstengel**, *Lagermetalle, unter besonderer Berücksichtigung der Verhältnisse in Braunkohlenbetrieben.* Vf. hat auf einem von ihm beschriebenen Prüfstand die Lagermetalle auf ihre Eignung untersucht; in Bezug auf Gleitwiderstand u. Erwärmung steht *Bleibronze* am günstigsten da auch für den Fall, wenn die Schmierung versagt. Hinsichtlich der Widerstandsfähigkeit gegen Abnutzung verhält sich die Bleibronze ebenfalls sehr günstig; auch *Gußeisen* auf Gußeisen ergab gute Ergebnisse. Er bespricht dann die physikal. u. chem. Eigenschaften der Lagermetalle u. die Werkstattbehandlung, bes. die Temp.-Verhältnisse beim Gießen u. die Wiederverwendung von Altmaterial. (Braunkohle **22.** 541—46. 1923. Charlottenburg.) FRANCKENSTEIN.

**E. A. Bolton**, *Rote Flecke auf Messingblechen.* (Metal Ind. [New York] **21.** 479—83. 1923. — C. **1924.** I. 241.) FRANCKENSTEIN.

**Metallographische Normen.** Vf. gibt die Deutung einer Reihe in der Metallographie vorkommender Ausdrücke von Legierungen, Chemikalien, Gegenständen u. App. (Met. Ind. [London] **23.** 486—87. 510—11. 1923.) FRANCKENSTEIN.

**J. H. Eastham**, *Mehrfache Lehmformen.* Dieses Verf., bei dem der Boden der einen Form als Decke der vorhergehenden dient, wird gewöhnlich für kleinere *Gußstücke* angewandt, kann aber auch, um Zeit u. Material zu sparen, für größere Verwendung finden. (Foundry **51.** 1002—03. 1923.) FRANCKENSTEIN.

**C. F. Hopkins**, *Die Behandlung der Messinggießerei-Schmelztiegel.* Beim Arbeiten mit Schmelztiegeln ist bes. Augenmerk auf die Ofenkonstruktion, auf den Heizprozeß u. auf die Art der Tiegelzangen zu richten. (Metal Ind [London] **23.** 459—60. 1923.) FRANCKENSTEIN.

**A. A. Grubb** und **U. S. Jamison**, *Luftbedarf beim Trocknen der mit Leinöl angemachten Kerne.* Vff. untersuchten die Verhältnisse, welche beim Trocknen von Gußkernen auftreten, u. stellten besonders den Luftbedarf fest für den Fall, daß der Kern mit Leinöl angemacht wird. Sie fanden, daß zum Trocknen u. zur Oxydation des Leinöls von 50 kg frischen Kern mindestens 2,09 cbm Luft benötigt werden u. daß ein Überschuß nicht nachteilig wirkt. Die Temp. ist so zu wählen, daß das Leinöl etwas verbrannt wird. (Chem. Metallurg. Engineering **25.** 793—795. 1923. Ohio.) FRANCKENSTEIN.

**L. Treuheit**, *Über Formen, Kerne und Formsande.* Vf. geht davon aus, daß die bisherigen Prüfungen der Festigkeit von Formen u. Kernen sehr unzulänglich u. rein individuell sind, er hat daher einen *Vertikal-* u. *Horizontalformenprüfer* konstruiert, den er in seiner Wirkungsweise an einigen Verss. beschreibt. Des weiteren bespricht er den von ihm u. GESSER zusammengestellten Schlämmapp. zur Prüfung von Formsanden, welcher gegenüber dem bisher besten App. von SCHÖNE-WAHNSCHAFFE den Vorteil hat, in einem einmaligen ununterbrochenen Wasserstrome eine gleichzeitige Trennung der Gesamtmenge Substanz in ihre Korngrößen zu erhalten. Die Verwendung von Altsanden einerseits u. die Bewertung des Formsandes andererseits läßt sich mit diesem App. sehr gut durchführen. (Gießereiztg. **20.** 483—92. 1923. Elberfeld.) FRANCKENSTEIN.

**Schmelzen** *und Gießen von Bronze und Messing.* Beim Gießen von Messing u. Bronze ist die richtige Innehaltung der Temp. zu beachten. Je höher die Temp., desto mehr Gase werden aufgenommen, welche beim Abkühlen nur z. T. entweichen u. von der erstarrten Oberfläche zurückgehalten werden. Bei zu hoher Gießtemp. werden Oxyde u. Unreinheiten eingekapselt, während bei richtiger Temp. die erstarrten Unreinheiten an die Oberfläche steigen, wo sie entfernt werden können. Andererseits wird bei zu hoher Temp. der Gußsand ausgefressen. Ist die Temp. zu niedrig, dann besteht die Gefahr der Verstopfung der Form. Von Einfluß ist

ferner die Bauweise des Ofens. Der Elektroofen ist am betriebssichersten, werden aber die richtigen Tempp. innegehalten, so ist letzten Endes mit jedem Ofen hochwertiges Material zu erhalten. Da der Elektroofen eine abgeschlossene Schmelzkammer besitzt, können wie bei anderen Öfen die Zinkdämpfe nicht ins Freie gelangen, u. es wird so der der Gesundheit schädliche Einfluß ausgeschaltet. Betreffs Verwendung von Altmaterial muß darauf geachtet werden, daß dieses keine schädlichen Unreinheiten enthält. Die Anwendung von Desoxydationsmitteln ist vorsichtig zu handhaben, Al u. Si dürfen bei Pb-Legierungen nicht genommen werden. (Gießereiztg. 21. 9—10. 1924.) FRANCKENSTEIN.

**H. Röhrig** und **W. Borchert**, *Korngrenzdiffusion in Aluminiumlötstellen.* Die besonders gut haltbare Verb. von Al durch Löten beruht darauf, daß das Lötmetall fähig ist, Mischkrystalle mit dem Al zu bilden, welche in das Al diffundieren. Es wurden Verss. mit einem gut reagierenden Lötsalz bestehend aus ZnO u. $(NH_4)Cl$ angestellt. (Ztschr. f. Metallkunde 15. 335—36. 1923.) FRANCKENSTEIN.

**T. Price**, *Walzwerkpraxis.* Es wird ein modernes Walzwerk beschrieben u. seine Leistung solchem älteren Systems gegenübergestellt. (Metal Ind. [London] 23. 493—94. 516—18. 1923.) FRANCKENSTEIN.

**R. Magosy**, *Das Ziehen von Metallen.* Zur Anfertigung von gezogenen bezw. gedrehten Metallgegenständen, Vasen u. Gefäßen eignen sich Pb, Sn, Ag, Au, Ni, Al u. Monel-Metall, andere Metalle bereiten Schwierigkeit. (Metal Ind. [London] 23. 530. 1923.) FRANCKENSTEIN.

**G. A. Drysdale**, *Korrosionsbeständige Metalle.* Pumpen, welche in Bergwerken saure Wässer zu fördern haben, erfordern Speziallegierungen, die besonders frei von Zn sein sein müssen. Am besten eignen sich für den Zweck Pumpen mit Bleiarmaturen, Stahl muß einen hohen Gehalt an Cr bezw. Si besitzen. Graues Gußeisen, Cu u. Ni bezw. deren Legierungen eignen sich hierfür nicht. (Foundry 51. 952—54. 1923.) FRANCKENSTEIN.

**Wm. Onyon**, *Die Ursachen der schnellen Korrosion von Kondensatorrohren.* Vf. weist darauf hin, daß das CUMBERLAND-Verf. richtig angewandt den besten Schutz für Kondensatorrohre darstellt; während die Rohre nach langer Zeit noch fast neu sind, mußten Anlagen ohne das CUMBERLAND-System nach kurzer Zeit erneuert werden. (Engineering 116. 649. 1923. Dalmuir, Dumbartonshire.) FRA.

---

**Walter E. F. Bradley**, Piermont, N. Y., übert. an: **United States Reduction Company, Inc.**, Chicago, Ill., *Metallurgisches Verfahren.* $Fe_2O_3$ wird bei etwa 1000° unter Ausschluß der Luft zwecks Red. mit einem KW-stoffgas behandelt, worauf man in die geschmolzene M. ein Gemisch von $Fe_2O_3$ u. C einführt, das aus dem $Fe_2O_3$ u. dem KW-stoffgas erzeugt ist, zu dem Zweck, den C-Gehalt des Metalls auf die gewünschte Höhe zu bringen. (**Can. P. 230928** vom 26/7. 1922, ausg. 8/5. 1923.) OELKER.

**Lohmann-Metall G. m. b. H.**, Berlin, *Reduktion von Metalloxyden mittels Aluminium im Ofen.* Die beiden Stoffe werden in einem Tiegel ungemischt über- oder nebeneinander gelagert im Ofen zur Rk. gebracht, oder es wird der für die Rk. erforderliche Behälter mit kompaktem Al, z. B. Blech oder Rohr, ausgekleidet u. das zu reduzierende Metalloxyd in dieser Hülle im Ofen zur Rk. gebracht. — Es wird auf diese Weise aluminium- u. aluminiumoxydfreies Metall erhalten, wobei die Heftigkeit der Rk. vollkommen vermieden wird u. die Intensität der Reaktionswärme beliebig durch die Ofenwärme gesteigert werden kann. (**Oe. P. 94217** vom 29/9. 1921, ausg. 10/9. 1923.) OELKER.

**Christer Peter Sandberg**, London, *Härten von Stahlschienen.* Die Härtung wird unter Benutzung der in den Schienen nach Beendigung des Walzvorgangs verbleibenden Wärme bewirkt, u. zwar in der Weise, daß nur der Kopf oder dessen

oberer Teil durch feine Strahlen eines gasförmigen Kühlmittels, wie Luft oder Dampf, rasch unter die krit. Temp. abgekühlt u. die Schiene hierauf der natürlichen Abkühlung überlassen wird, so daß das Nachlassen des rasch gekühlten Teils durch die im nichtgekühlten Teil der Schiene verbliebene Wärme unter Vermeidung einer nochmaligen krit. Erhitzung erfolgt. (**Oe. P. 94140** vom 7/1. 1921, ausg. 10/9. 1923. E. Prior. 22/8. 1914.) OELKER.

**Emil Pollacsek**, Florenz-Settignano, *Herstellung von für die Gewinnung von Roheisen und Qualitätsroheisen bestimmten Formstücken.* Den in bekannter Weise aus Erzklein u. Eisenabfällen durch Vermengen mit einem aus Sulfitablauge und schwerem Mineralöl gewonnenen Bindemittel hergestellten Formstücken, die noch Fluß- u. Reduktionsmittel sowie Zuschläge anderer Metalle enthalten, wird durch Rostenlassen der Eisenabfälle ein besonders festes Gefüge erteilt, so daß die Formstücke unmittelbar zur Verhüttung gebracht werden können. — Die Formstücke enthalten nur solche Stoffe, die für den Verhüttungsprozeß nötig sind, und keine Beimengungen, die später wieder unter Aufwand von Zeit u. Arbeit entfernt werden müssen. (**Oe. P. 93948** vom 14/6. 1921, ausg. 10/8. 1923. Ital. Prior. 7/7. 1920.) OELKER.

**Metallwerke Unterweser Akt.-Ges.**, Friedrich-August-Hütte i. Oldbg., *Muffel für Zinköfen*, 1. dad. gek., daß in die gewöhnliche Tonmuffel ein Bodenstück aus besonders feuer- u. schlackenfestem Stoff, z. B. aus Carborundum, Chromerz, $ZrO_2$ o. dgl. eingeschoben ist. — 2. dad. gek., daß das Bodenstück in eine Nut des Bodens der Muffel eingeführt wird. — Die Vorr. besitzt die gleiche Widerstandsfähigkeit wie die wesentlich teureren Muffeln, welche vollständig aus den genannten feuer- u. schlackenfesten Stoffen bestehen. Das Bodenstück kann ausgewechselt werden. (**D. R. P. 387397** Kl. 40a vom 26/9. 1922, ausg. 3/1. 1924.) KÜHLING.

**A. M. F. Leroux**, Paris, *Aluminiumlegierungen.* Abfälle von Al oder Al-Legierungen werden unter Zusatz von Si, Sb, Ca o. dgl. oder mehreren dieser Stoffe bezw. mit ihren Legierungen verschmolzen. Von Si werden 3—8%, von Sb weniger als 1%, von Ca weniger als 0,5% angewendet. Gegebenenfalls kann der Schmelze auch reines Al zugefügt werden. (**E. P. 206811** vom 11/6. 1923, Auszug veröff. 9/1. 1924. Prior. 7/11. 1922.) KÜHLING.

**Fritz Doeblin**, Mannheim, *Säurebeständige Legierung*, bestehend aus Co u. Si, wobei der Gewichtsanteil des Si nicht unter 32% beträgt. — 2. dad. gek., daß der Gewichtsanteil des Si nicht unter 58% u. nicht über 97% beträgt. — Die Legierungen sind gegen $HNO_3$, HCl, $H_2SO_4$ sowie gegen anod. entwickeltes Cl, Br u. J sehr beständig. Vor anderen säurebeständigen Si-Legierungen zeichnen sie sich durch geringe Sprödigkeit aus. (**D. R. P. 387398** Kl. 40b vom 26/6. 1921, ausg. 27/12. 1923.) KÜHLING.

**F. M. Becket**, übert. an: **Electro Metallurgical Co.**, New York, *Legierungen.* Ein Chromerz wird bei hoher Temp. durch ein C-freies Reduktionsmittel, z. B. Al, Si, Fe-Si, Cr-Si oder Fe-Cr-Si reduziert, zweckmäßig unter einer Decke von bas. Schlacke, u. das Erzeugnis bei etwas niedrigerer Temp. vermischt mit Fe, Ni, Co oder mehreren dieser Metalle bezw. mit reduzierbaren Verbb. von ihnen. Die Mitverwendung von Mn oder anderen desoxydierenden Mitteln oder Zusätzen anderer Art kann zweckmäßig sein. (**E. P. 206836** vom 6/11. 1923, Auszug veröff. 9/1. 1924. Prior. 13/11. 1922.) KÜHLING.

**Walther Mathesius**, Charlottenburg, *Weißmetallegierung aus Blei und Erdalkalimetallen.* (**D. R. P. 387726** Kl. 40b vom 8/1. 1920, ausg. 3/1. 1924. — C. 1922. IV. 707.) KÜHLING.

**Chemische Fabriken Worms Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung von Kernen für Gießereien.* (**D. R. P. 368653** Kl. 31c vom 19/12. 1916, ausg. 8/2.

1923 u. **D. R. P. 376085** [Zus.-Pat.]. Kl. 31c vom 1/4. 1919, ausg. 22/5. 1923. — C. **1921**. II. 358. 1922. II. 805.) Oelker.

**Nicolaus Meurer**, Neukölln, *Herstellung von durch Aufschweißung verbundenen Deckschichten aus Metall oder Metallegierungen auf metallischen Werkstücken* unter Benutzung eines die Metallerschmelzung bewirkenden elektr. Lichtbogens, dad. gek., daß die Herst. des Lichtbogens durch die Spannungsdifferenz vermittelt wird, welche zwischen dem an den einen Pol der elektr. Stromquelle angeschlossenen Werkstück u. dem an den anderen Pol angeschlossenen Spritzgut oder dem das langgestreckte oder pulverförmige oder fl. Spritzgut enthaltenden u. es aufs Werkstück schleudernden Spritzapp. besteht, so daß der Lichtbogen nicht bloß die nötige Wärmemenge liefert, um das auf die Unterlage geschleuderte Spritzgut zum Schmelzen und Aufschweißen zu bringen, sondern auch diejenige Wärmemenge, die zum Schmelzbarmachen des Spritzgutes notwendig ist. — Die Verwendung von Brenngasen, sowie das Dekapieren u. Aufrauhen entfällt u. es wird eine innige Verschweißung der Metallteilchen untereinander u. mit dem Werkstück erzielt. (**D. R. P. 388014** Kl. 75c vom 21/6. 1923, ausg. 7/1. 1924.) Kühling.

**Fritz Hansgirg**, Steeg (O.-Ö.), *Elektrolytische Aufarbeitung zinkhaltiger Materialien.* (**Oe. P. 94281** vom 1/6. 1920, ausg. 25/9. 1923 u. **94282** vom 16/9. 1920, ausg. 25/9. 1923. Zus. zu Oe. P. 94281; C. **1922**. IV. 632. — C. **1923**. IV. 632.) Oe.

**Fritz Hansgirg**, Steeg (O.-Ö.), *Elektrolytische Aufarbeitung zinkhaltiger Materialien.* (**Oe. P. 94283** vom 30/9. 1921, ausg. 25/9. 1923. Zus. zu Oe. P. 94281; C. **1922**. IV. 632. — C. **1923**. IV. 109.) Oelker.

## IX. Organische Präparate.

**H. Heller**, *Aceton als Lösungsmittel.* Geschichtliches zur Kenntnis der techn. Verwendung des Acetons als Lösungsm. u. Kritik der Methode von Remler (Ind. and Engin. Chem. **15**. 717; C. **1923**. IV. 656). (Metallbörse **13**. 2267. 1923.) Behrle.

**C. P. Wilson**, *Citronensäure. Die Beschreibung einer wichtigen chemischen Industrie, wie sie es unternahm, Früchte zu verwenden, die sonst umkommen oder ungenügend ausgenutzt würden.* Vf. beschreibt die industrielle Herst. der Citronensäure aus minderwertigen Citronen. (Chem. Metallurg. Engineering **29**. 787—92. 1923. San Dimas, Calif.) Bock.

---

**Veuve Ch. Dècle & Cie.**, Saint-Quentin, Frankreich, *Herstellung von Äthylalkohol aus organischen Flüssigkeiten, die Milch- oder Äpfelsäure in Form von Salzen oder Amino- oder Amidoderivaten enthalten*, wie z. B. Schlempe oder ähnliche Rückstände, durch Dest. unter vermindertem Druck u. in Ggw. von Wasserdamf, 1. dad. gek., daß die Dest. nach dem Neutralisieren bei fabrikmäßiger Luftleere (vorzugsweise bei einem Unterdruck von mindestens 620 mm Hg), bei einer Temp. nahe der dunklen Rotglut (zwischen 450 u. 550°) u. bei einem Überschuß von Wasserdampf vorgenommen wird. — 2. dad. gek., daß man die zu behandelnden organ. Fll., nach dem Neutralisieren, gleichzeitig mit überschüssigem Wasserdampf durch dunkelrot glühende Röhren leitet, die mit einer Luftpumpe in Verb. stehen. — Man erhält nicht nur mit Ca-Lactat, sondern auch mit anderen Salzen, sowie Amino- oder Amidoderivv. der Milch- u. Äpfelsäure eine Ausbeute an *A.* bis zu 96% der Theorie, je vollkommener das Vakuum ist. Steigt der Druck oder ist die Menge des Wasserdampfes unzureichend, so geht die Menge des A. zurück u. es bildet sich dann $CH_3 \cdot CO_2H$ neben KW-stoffen nach der Gleichung:

$$3\,CH_3 \cdot CH_2 \cdot OH = CH_3 \cdot CO_2H + H_2O + 2\,C_2H_6.$$

Das Verf. läßt sich auf alle Fll. organ. Ursprungs anwenden, die eine oder mehrere der oben erwähnten Verbb. enthalten, so z. B. auf Rückstände von der Kornbrennerei u. Molken, die Milchsäure, ferner auf Rückstände von Melassen u. Zucker-

rüben u. Treber von Apfelweindest., die Apfelsäure enthalten. (D. R. P. 375615 Kl. 12o vom 10/5. 1914, ausg. 16/5. 1923. F. Prior. 21/11. 1913.) Schottländer.

**Chemische Fabrik Grünau Landshoff & Meyer Akt.-Ges.**, Grünau b. Berlin, *Herstellung von Natriumoxalat aus Natriumformiat*, 1. dad. gek., daß man die Zers. in zwei Stufen ausführt, indem man in der ersten Phase das Na-Formiat in einen Kessel o. dgl. zunächst schm. u. in der zweiten Phase die Schmelze in einem besonderen App., welcher kontinuierlich auf der Zersetzungstemp. gehalten wird, zerlegt. — 2. dad. gek., daß man die Zers. des geschmolzenen Na-Formiats auf einer rotierenden, beheizten Trommel in kontinuierlichem Arbeitsgang vornimmt u. das gebildete Oxalat sofort nach seiner B. von der Trommel durch Abschaben o. dgl. entfernt. — Z. B. wird techn. Na-Formiat bei 250—290° geschmolzen u. einer auf die gleiche Temp. beheizten Rinne zugeführt, aus der eine auf ca. 400° erhitzte Trommel bei ihrer Umdrehung infolge Adhäsion eine dünne Schicht Formiat hochnimmt. Infolge der großen beheizten Fläche erreicht das geschmolzene Na-Formiat schnell u. gleichmäßig die Zersetzungstemp. u. wandelt sich unter $H_2$-Entw. in *Na-Oxalat* um, das kontinuierlich durch Schaber oder Messer von der rotierenden Trommel entfernt wird. Es wird so eine Überhitzung des gebildeten Oxalats vermieden. (D. R. P. 377814 Kl. 12o vom 7/12. 1920, ausg. 27/6. 1923.) Schottl.

**Chemische Fabrik Budenheim, Ludwig Utz**, Mainz, *Darstellung von Weinsäure*, dad. gek., daß man Ca-Tartrat mit $H_3PO_4$ behandelt u. die Weinsäure aus dem Reaktionsgemisch durch Behandlung des letzteren mit einem geeigneten flüchtigen Lösungsm., z. B. A., abscheidet. — Man wendet auf 1 Mol. Ca-Tartrat 2 Mol. $H_3PO_4$ an u. erhält 1 Mol. $CaH_4(PO_4)_2$ u. 1 Mol. *Weinsäure* nach der Gleichung: $CaC_4H_4O_6 + 2H_3PO_4 = CaH_4(PO_4)_2 + C_4H_6O_6$. Da die als Nebenprodd. entstehenden sauren Salze der $H_3PO_4$ keinerlei gesundheitsschädigende Eigenschaften besitzen, kann das techn. reine Prod. unmittelbar zu Speisezwecken, z. B. zur Herst. von Backpulvern, benutzt werden. (D. R. P. 376698 Kl. 12o vom 22/4. 1914, ausg. 15/6. 1923.) Schottländer.

**Diamalt-Aktien-Gesellschaft**, München, *Überführung von Zuckersäure in Weinsäure*. Zuckersäure wird elektrolyt. oxydiert. — Man arbeitet zweckmäßig in verd. saurer, z. B. schwefelsaurer Lsg. Der an der aus Pb bestehenden Kathode entstehende $H_2$ muß durch Anwendung eines Diaphragmas unschädlich gemacht werden. Am vorteilhaftesten ist die Bekleidung der Kathode mit Pergamentpapier oder Tuch. Die Anode besteht aus Pt u. wird während der Elektrolyse gekühlt, da auf die Innehaltung niedriger Tempp. besondere Sorgfalt zu legen ist. Um eine Verbrennung der Zucker- bezw. Weinsäure zu verhindern, arbeitet man ferner mit mäßiger Stromdichte u. Spannung. Im Anodenraum wird gerührt. Nach Entfernung der $H_2SO_4$ wird die in einer Ausbeute von 50—60% entstandene *Weinsäure* in üblicher Weise gefällt. (Schwz. P. 99519 vom 3/12. 1921, ausg. 1/6. 1923.) Sch.

**Chemische Fabrik Budenheim, Ludwig Utz**, Mainz, *Herstellung von Weinstein*, dad. gek., daß zur Zers. der Alkalitartrate $H_3PO_4$ verwendet wird. — Bei der Wechselwrkg. äquimolekularer Mengen eines neutralen weinsauren Alkalisalzes u. $H_3PO_4$ bildet sich primäres saures Phosphat, das in Lsg. bleibt, während sich das saure Alkalisalz der Weinsäure glatt abscheidet. Die Rk. erfolgt z. B. nach der Gleichung:

$$CO_2K\cdot(CHOH)_2\cdot CO_2Na + H_3PO_4 = CO_2K\cdot(CHOH)_2\cdot CO_2H + NaH_2PO_4$$

Ein Beispiel für die Verwendung von *Seignettesalz* ist angegeben. Geht man von dem neutralen Na- oder $NH_4$-Salz der Weinsäure aus, so muß vor oder nach Zugabe der $H_3PO_4$ eine der halben Weinsäure äquivalente Menge eines K-Salzes zugesetzt werden. Das techn. reine Prod. kann unmittelbar zur Herst. von *Backpulvern* benutzt werden, da die als Nebenprodd. entstehenden sauren Alkaliphos-

phate keine gesundheitsschädigenden Eigenschaften besitzen. (D. R. P. 378892 Kl. 12o vom 27/1. 1914, ausg. 24/9. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

**Ferro Chemicals Inc.**, Washington, V. St. A., *Gewinnung von Cyanid durch Erhitzen von Alkali und Kohle im Stickstoffstrom.* (D. R. P. 387286 Kl. 12k vom 29/7. 1921, ausg. 27/12. 1923. — C. 1923. IV. 939 [KARL P. MC ELROY, A. P. 1466626].) KAUSCH.

**C. F. Boehringer & Soehne G. m. b. H.** (Erfinder: **Lorenz Ach**), Mannheim-Waldhof, *Herstellung neutraler Kohlensäureester einwertiger Alkohole*, darin bestehend, daß man in Abänderung des D. R. P. 349010 1 Mol. Chlorameisensäureester auf 1 Mol. des zu veresternden Alkohols in Ggw. von Dialkylanilinen einwirken u. das Reaktionsgemisch einige Zeit stehen läßt. — Die Anwendung der Chlorameisensäureester ist in den Fällen derjenigen des $COCl_2$ vorzuziehen, in denen es sich um die Darst. *gemischter Ester* handelt. Gegebenenfalls kann man unter Zusatz indifferenter Verdünnungs- oder Lösungsmm. arbeiten, wie Bzl. oder Ä. Beispiele für die Darst. von *Diäthylcarbonat* aus Chlorkohlensäureäthylester u. A., sowie des *Kohlensäuremethyläthylesters* aus Chlorkohlensäureäthylester u. $CH_3OH$ bezw. aus Chlorkohlensäuremethylester u. A. in Ggw. von Dimethylanilin sind angegeben. (D. R. P. 378138 Kl. 12o vom 30/9. 1921, ausg. 6/7. 1923. Zus. zu D. R. P. 349010; C. 1922. IV. 44.) SCHOTTLÄNDER.

**Chemische Fabrik auf Actien** (vorm. **E. Schering**), Berlin, und **Erich Freund**, Berlin-Wilmersdorf, *Darstellung von Harnstoff aus Kalkstickstoff*, dad. gek., daß man wss. Lsgg. von Metallsalzen, die unl. Hydroxyde bilden auf CaN·CN bei Tempp. über 30° einwirken läßt, wobei zweckmäßig soviel CaN·CN angewendet wird, daß eine vollständige Fällung der Metallsalze eintritt. — Z. B. wird in eine auf ca. 100° erhitzte, 20%ig. $Fe_2(SO_4)_3$-Lsg. gepulvertes CaN·CN mit 43% Ca eingetragen. Nach 1 Stde. läßt man abkühlen u. saugt ab. Die Geschwindigkeit der B. des Harnstoffs geht parallel der Zers. des CaN·CN. Trotz höherer Temp. tritt keine B. von Dicyandiamid oder Dicyandiamidin ein. (D. R. P. 377007 Kl. 12o vom 5/8. 1919, ausg. 15/6. 1923. Schwed. P. 54111 vom 24/5. 1921, ausg. 28/3. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

**Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation**, Berlin-Treptow (Erfinder: **Karl Marx** und **Hans Wesche**, Dessau i. Anh.), *Darstellung von sekundären Aminen aus den entsprechenden N-Nitrosoderivaten und deren Kernsubstitutionsprodukten*, dad. gek., daß aliphat. oder aromat. Nitrosamine oder Kernsubstitutionsprodd. der letzteren in saurer Lsg. mit gelinden Reduktionsmitteln, wie $H_2S$ oder $SO_2$, behandelt werden. — Gegenüber der Behandlung der N-Nitrosoderivv., mit konz. HCl oder starken Reduktionsmitteln, wie Sn oder Zn u. HCl ist das Verf. techn. leicht durchführbar. Beispiele für die Herst. von *Diphenylamin*, *Diäthylamin*, *Äthylanilin*, *1-Methyl-2-monoäthylaminobenzol* u. *1-Oxy-4-monomethylaminobenzol* aus den entsprechenden N-Nitrosoderivv. sind angegeben. Die betreffende N-Nitrosoverb. wird entweder in verd. $H_2SO_4$ gel. u. in die Lsg. unter Erwärmen $H_2S$ oder $SO_2$ eingeleitet, oder man erhitzt sie unmittelbar mit wss. $SO_2$, gegebenenfalls unter Druck. (D. R. P. 377589 Kl. 12q vom 2/9. 1921, ausg. 22/6. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

**C. F. Boehringer & Söhne G. m. b. H**, Mannheim-Waldhof (Erfinder: **Lorenz Ach**, Mannheim-Waldhof, und **Albert Rothmann**, Heidelberg), *Darstellung von Derivaten p-substituierter Phenylharnstoffe* nach D. R. P. 367611, 1. darin bestehend, daß man zwecks Darst. von p-alkoxylierten Phenylharnstoffen der allgemeinen Formel $C_6H_4(R')\cdot(N\cdot R\cdot CO\cdot NH_2)$, worin R einen Alkyl- u. R' einen Alkoxylrest bedeutet, die p-Oxyphenylharnstoffe der allgemeinen Formel $C_6H_4(OH)P\cdot(NR\cdot CO\cdot NH_2)$ in üblicher Weise in die Alkyläther überführt. — 2. darin bestehend, daß man zwecks Darst. von a. N-Alkyl-p-oxalkyloxyphenylharnstoffen in N-Alkyl-p-oxalkyloxyphenylamine nach bekannten Methoden die Carbamidgruppe einführt. — 3. darin

bestehend, daß man zwecks Darst. von a. N-Alkyl-p-oxalkyloxyphenylharnstoffen in a. N-Alkyl-p-oxyphenylharnstoffe nach bekannten Methoden einen Oxalkylrest einführt. — Die nachträgliche Alkylierung der freien p-Oxyphenylharnstoffe bietet gegenüber dem Verf. des Hauptpatents in Anbetracht der bekannten Zersetzlichkeit u. Luftempfindlichkeit der p-Alkoxyphenylamine erhebliche Vorteile. Die Alkylierung kann z. B. derart erfolgen, daß man Alkylhalogenide auf die in wss.-alkoh. NaOH gel. N-Alkyl-p-oxyphenylharnstoffe bei 100°, zweckmäßig unter Druck, einwirken läßt. So gewinnt man aus $C_2H_5Br$ u. *a. N-Methyl-p-oxyphenylharnstoff*, Nädelchen aus h. A. oder W., F. 175°, unl. in Ä. u. Bzl., wird durch Einw. von KCNO auf in verd. HCl gel. N-Methyl-p-aminophenol erhalten, das *a. N-Methyl-p-phenetolcarbamid.* — Führt man in das durch O gebundene Alkyl der a. N-Alkyl-p-alkoxyphenylharnstoffe eine OH-Gruppe ein, so werden Verbb. erhalten, die ebenfalls eine höhere Süßkraft u. bedeutend leichtere Löslichkeit als am N nicht alkylierte p-Alkoxyphenylharnstoffe besitzen. Die a. N-Alkyl-p-oxalkyloxyphenylharnstoffe sind sogar noch erheblich löslicher als die Ausgangsstoffe. Z. B. wird a. N-Methyl-p-phenetolcarbamid mit einer Lsg. von Na in $CH_3OH$ u. Äthylenchlorhydrin 2—3 Stdn. auf 110° erhitzt. Nach Abdestillieren des $CH_3OH$ u. Verreiben mit wenig W. hinterbleibt ein krystallin. Rückstand, der *a. N-Methyl-p-oxäthyloxyphenylharnstoff*, aus A. Nädelchen, F. 140—141°, ll. in A. u. Essigester, unl. in Ä., in W. von 21° 1 : 17,9 l. Dieselbe Verb. entsteht auch durch Eindampfen einer wss. Lsg. von KCNO mit einer Lsg. von *p-Oxäthyloxymonomethylanilin* in verd. HCl, durch Einw. von Äthylenchlorhydrin auf N-Methyl-p-aminophenol erhalten, im Vakuum bei 40—50°. (**D. R. P. 377816** Kl. 12o vom 21/1. 1921, ausg. 28/6. 1923 u. **D. R. P. 377817** Kl. 12o vom 1/2. 1921, ausg. 28/6. 1923. Zuss. zu **D. R. P. 367611**; **C. 1923. II. 909.**) SCHOTTLÄNDER.

**Johann Huismann** und **Jürgen Callsen**, Leverkusen b. Köln a. Rh., **Wilhelm Grüttefien**, Elberfeld, übert. an: **Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.**, Leverkusen b. Köln a. Rh., *Essigarsinsäure.* Zu dem Ref. nach Oe. P. 93325 u. Schwz. P. 97977; **C. 1923. IV. 721** [Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.] ist nachzutragen, daß die in Aceton, Bzl. u. Ä. fast unl. *Essigarsinsäure* der Zus. $(AsO[OH]_2)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ in Form von intramuskularen Injektionen therapeut. Verwendung findet, u. zwar auch in der Veterinärpraxis. (**A. P. 1445685** vom 27/9. 1921, ausg. 20/2. 1923. SCHOTTLÄNDER.

**Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges.** (Erfinder: **Curt Philipp**), Radebeul b. Dresden, *Herstellung von C,C-Phenylalkylmethandialkylsulfonen* der allgemeinen Formel: $(C_6H_5)\cdot(Alkyl)\cdot C\cdot(SO_2\text{-}Alkyl)_2$, mit Ausnahme des C,C-Phenylmethyldimethylsulfons u. des C,C-Phenylmethyldiäthylsulfons, dad. gek., daß man entweder Benzylidendialkylsulfone mit alkylierenden Mitteln behandelt, die höhere Homologe des Methylalkoholrestes enthalten, oder daß man höhere Alkylhomologe des Acetophenons mit Alkylmercaptanen kondensiert u. die gebildeten C,C-Phenylalkyldialkylmercaptale mit Oxydationsmitteln behandelt. — Z. B. wird Äthylphenylketon in Eg. gel. mit $C_2H_5\cdot SH$ (2 Mol.) vermischt u. mit HCl-Gas gesätt. Das gebildete *Phenyläthylketondiäthylmercaptal* $(C_6H_5)\cdot(C_2H_5)\cdot C(S\cdot C_2H_5)_2$ schwach gefärbtes Öl, wird dann mit $KMnO_4$ u. $H_2SO_4$ in der Kälte oxydiert zum *C,C-Phenyläthylmethandiäthylsulfon* $(C_6H_5)(C_2H_5)\cdot C\cdot(SO_2C_2H_5)_2$, aus A. Krystalle, F. 115—116°. Dieselbe Verb. erhält man auch durch Erhitzen der Na-Verb. des Benzilidendiäthylsulfons $C_6H_5C(Na)\cdot(SO_2C_2H_5)_2$ mit $C_2H_5Br$ in Bzl. auf 90—100°. — Durch Einw. von Allylbromid auf das Na-Salz des Benzylidendiäthylsulfons erhält man das *C,C-Phenylallylmethandiäthylsulfon*, aus A. Krystalle, F. 136—138°. Die geruchlosen, in W. swl. Prodd. wirken stark antipyret. u. finden therapeut. Verwendung. (**D. R. P. 376472** Kl. 12o vom 22/5. 1920, ausg. 31/5. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

**Alfred Thauss**, Köln-Deutz, und **Alfred Günther**, Köln a. Rh., übert. an:

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.**, Leverkusen bei Köln a. Rh., *Nicht färbende Thioderivate der Phenole.* (A. P. **1450463** vom 8/8. 1921, ausg. 3/4. 1923. — C. **1923.** II. 337. IV. 723 [Farbenfabriken vorm. FRIEDR. BAYER & Co.].) SCHOTTLÄNDER.

**Alfred S. Burdick** und **Elmer B. Vliet**, übert. an: **The Abbott Laboratories**, Chicago, Illinois, *Acetylsalicylsäurebenzylester.* Salicylsäurebenzylester wird mit Essigsäureanhydrid u. wasserfreiem Na-Acetat 2 Stdn. auf 140° erhitzt. — *Acetylsalicylsäurebenzylester* aus PAe. u. $CCl_4$ Krystalle, F. 25,5—26°, gibt beim Schmelzen eine strohfarbige, sehr viscose Fl., Brechungsindex $n_D^{25} = 1,5540$, sll. in $CCl_4$, Bzl., Xylol, Äthylacetat u. Aceton, wl. in PAe. Das neben den bekannten Eigenschaften der Acetylsalicylsäure starke antispasmot. Wrkg. besitzende Prod. findet therapeut. Verwendung. (A. P. **1436304** vom 15/1. 1921, ausg. 21/11. 1922.) SCHOTTLÄNDER.

**Roger Adams**, Urbana, und **Ernest H. Volwiler**, übert. an: **The Abbott Laboratories**, Chicago, Illinois, V. St. A., *p-Aminobenzoesäure-n-butylester.* (Can. P. **229546** vom 18/9. 1922, ausg. 13/3. 1923. — C. **1923.** IV. 723.) SCHOTTLÄNDER.

**Kalle & Co. Aktien-Gesellschaft** (Erfinder: **M. Schmidt**), Biebrich a. Rh., *Darstellung von o-Aminocarbonsäuren der Benzolreihe*, dad. gek., daß man Isatin, seine Substitutionsprodd. oder Homologe mit Oxydationsmitteln in alkal. Lsg., insbesondere mit $H_2O_2$, behandelt. — Das Verf. ermöglicht die glatte Herst. techn. sonst nur schwer zugänglicher o-Aminocarbonsäuren der Bzl.-Reihe. Außer $H_2O_2$ in alkal. Lsg. lassen sich auch Per-Salze oder $Na_2O_2$ als Oxydationsmittel verwenden. Beispiele für die Darst. von *Anthranilsäure* aus Isatin-, von *1-Methyl-2-aminobenzol-3-carbonsäure* aus 7-Methylisatin-, von *1-Methyl-4-aminobenzol-3-carbonsäure* aus 5-Methylisatin- u. von *1-Methyl-5-brom-2-aminobenzol-3-carbonsäure*, F. 229°, aus 5-Brom-7-methylisatin sind angegeben. (D. R. P. **375616** Kl. 12q vom 27/5. 1921, ausg. 15/5. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

**Kalle & Co. Aktien-Gesellschaft**, Biebrich a. Rh., *Darstellung von aromatischen Dimethylaminen*, dad. gek., daß man *Phenyliminodiessigsäure* oder ihre im Benzolkern durch Alkyl oder andere Atomgruppen substituierten Derivv. mit Fe-Salzen behandelt. — Z. B. wird Phenyliminodiessigsäure in h. verd. $H_2SO_4$ mit $FeSO_4$ bis zur Beendigung der $CO_2$-Entw. versetzt, kurze Zeit gekocht, dann alkal. gemacht u. das *Dimethylanilin* mit Wasserdampf übergetrieben. Die Wrkg. des $FeSO_4$ beruht hauptsächlich auf dem Gehalt an Eisenoxydsalz. Es lassen sich auch $Fe_2(SO_4)_3$ oder $Fe_2O_3$ in saurer Lsg. benutzen. — Analog erhält man aus *o-Methylphenyliminodiessigsäure*, dargestellt aus o-Toluidin u. Monochloressigsäure in Ggw. von $Mg(OH)_2$, das *o-Methyldimethylanilin-* u. aus *p-Äthoxyphenyliminodiessigsäure*, aus A. u. W. Krystalle, F. 120°, durch Kondensation von p-Phenetidin mit überschüssiger $Cl \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ unter Zusatz eines säurebindenden Mittels gewonnen, das *p-Äthoxydimethylanilin*, Krystalle. (D. R. P. **375463** Kl. 12q vom 18/9. 1920, ausg. 14/5. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning**, Höchst a. M., (Erfinder: **Fritz Mayer**, Frankfurt a. M.), *Darstellung von Ketobuttersäuren*, darin bestehend, daß man die Kondensation von KW-stoffen u. ihren Derivv. mit $AlCl_3$ u. Bernsteinsäureanhydrid in Ggw. von Nitrobenzol vornimmt. — Durch die Ggw. des Nitrobenzols wird eine wesentliche Steigerung der Ausbeute an Ketobuttersäuren erzielt. *Ketobuttersäure* aus *Bernsteinsäureanhydrid* u. *α-Naphtholmethyläther*, F. 174°. — *Ketobuttersäure* aus *Bernsteinsäureanhydrid* u. *Fluoren*, F. 109°. — *Ketobuttersäure* aus *Bernsteinsäureanhydrid* u. *Anthracen*, F. 160°. — *Ketobuttersäure* aus *Diphenylenoxyd* u. *Bernsteinsäureanhydrid*, F. 185°. — *Ketobuttersäure* aus *Acenaphthen* u. *Bernsteinsäureanhydrid*, F. ca. 202—203°. — *Ketobuttersäure* aus *Dihydroanthracen* u. *Bernsteinsäureanhydrid*, F. 156,5—157,5°. — Die Prodd.

dienen als Ausgangsstoffe zur Herst. von pharmazeut. Prodd. u. von Farbstoffen. (D. R. P. 376635 Kl. 12o vom 12/7. 1921, ausg. 31/5. 1923.) Schottländer.

**O. Matter**, Köln a. Rh., *Herstellung von nitrierten aromatischen Aminen und deren Halogensubstitutionsprodukten*, dad. gek., daß man aromat. Nitrohalogenkohlenwasserstoffe bei Ggw. von zwei- oder mehrwertigen Alkoholen, vorzugsweise Äthylenglykol, mit $NH_3$ oder $NH_3$ entwickelnden Mitteln, bei Abwesenheit oder unter Zusatz von Katalysatoren, wie Cu-Salzen, erhitzt. — Durch die Zugabe der mehrwertigen Alkohole erfolgt der Austausch von Halogen gegen die $NH_2$-Gruppe sehr schnell u. glatt unter Vermeidung hoher Arbeitsdrucke. Beispiele für die Darst. von *p-Nitranilin* aus p-Chlornitrobenzol u. $NH_3$ in Ggw. von Äthylenglykol bei 140—150° —, von *o-Nitranilin* aus o-Bromnitrobenzol —, von *4-Nitro-1-aminonaphthalin* aus 4-Chlor-1-nitronaphthalin —, von *4-Chlor-2-nitro-1-aminobenzol* aus 2,5-Dichlor-1-nitrobenzol — u. von *4-Brom-2-nitro-1-aminobenzol* aus 2,5-Dibrom-1-nitrobenzol unter denselben Bedingungen sind angegeben. (D. R. P. 375793 Kl. 12q vom 3/4. 1919, ausg. 17/5. 1923.) Schottländer.

**J. Michael & Co.**, Berlin, *Gewinnung von Reinanthracen* aus Rohanthracen, dad. gek., daß man das Rohanthracen aus alkylierten aromat. Aminen, insbesondere den Mono- oder Dialkylverbb. des Anilins, Toluidins oder Xylidins, umkrystallisiert. — Man löst z. B. Rohanthracen in Dimethylanilin unter Erwärmen u. filtriert h. Beim Erkalten scheidet sich das Anthracen fast quantitativ in Krystallen, F. 213°, ab, die mit Bzn., Bzl. oder A. nachgewaschen werden. Aus der Mutterlauge wird das Dimethylanilin durch Dest. mit Dampf oder durch Lösen in Säuren u. Zers. der Salze wiedergewonnen, während der Rückstand, wie üblich, auf *Carbazol* verarbeitet wird. Gegenüber den sonst gebräuchlichen Lösungsmm., wie Aceton, Pyridin oder Anilin, bieten die alkylierten aromat. Amine den Vorteil der geringeren Flüchtigkeit, bezw. der geringeren Neigung zur Verharzung u. geringeren Löslichkeit in W. (D. R. P. 377473 Kl. 12o vom 9/10. 1921, ausg. 19/6. 1923.) Schottl.

**Eduard Kopetschni**, Graz, *Herstellung von 1-Chlor-2-acylaminoanthrachinonen*, dad. gek. daß man $\beta$-Acylaminoanthrachinone mit $SO_2Cl_2$, zweckmäßig bei Ggw. indifferenter Lösungsmm., behandelt. — Z. B. wird 2-Acetaminoanthrachinon in Nitrobenzol h. gel. u. die Lsg. mit $SO_2Cl_2$ auf 100° erwärmt. Auf Zugabe von A. zu dem Reaktionsprod. krystallisiert reines *1-Chlor-2-acetaminoanthrachinon*, F. 241°, aus. — Aus 2,p-Toluolsulfaminoanthrachinon u. $SO_2Cl_2$ in Nitrobenzol, bezw. beim Erhitzen der Komponenten in Ggw. von $Na_2B_4O_7$ auf 100—110° unter Druck erhält man das *1-Chlor-2,p-toluolsulfaminoanthrachinon*, aus Eg. grünlichgelbe Nadeln, F. 204—205° unter Zers., in konz. $H_2SO_4$ mit fuchsinroter Farbe l. u. beim schwachen Erwärmen unter Orangefärbung in *1-Chlor-2-aminoanthrachinon* übergehend, bildet ein Na-Salz der Zus. $C_6H_4<^{CO}_{CO}>C_6H_2(Cl)\cdot(N\cdot Na\cdot SO_2\cdot C_7H_7)$, rote Krystalle. (D. R. P. 376471 Kl. 12o vom 23/9. 1920, ausg. 29/5. 1923.) Schottländer.

**Max Dohrn**, Charlottenburg, **Clemens Zöllner**, Berlin-Wilmersdorf, und **Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering)**, Berlin, *Darstellung von in 2-Stellung arylierten 4-Aminochinolinen und deren Derivaten*, dad. gek., daß man die entsprechenden 2-Arylchinolin-4-carbonsäureamide oder deren Derivv. mit unterhalogenigsauren Salzen bei möglichst tiefen Tempp. behandelt. — Man löst z. B. Br in wss. auf — 2° bis 0° abgekühltem KOH u. gibt zu der eiskalten Bromlauge eine wss. Suspension von 2-Phenylchinolin-4-carbonsäureamid. Nach längerem Stehen in der Kälte wird filtriert, das Filtrat mit verd. $CH_3CO_2H$ versetzt u. das *gebromte Amid* mit starkem KOH in der Wärme in das *2-Phenyl-4-aminochinolin* übergeführt. Aus A. Krystalle, F. 165°, l. in h. A., Bzl., k. Essigester u. Chlf., ll. in k. Aceton, swl. in h. Ae. — 6-Methyl-2-phenylchinolin-4-carbonsäureamid gibt in analoger Weise das *6-Methyl-2-phenyl-4-aminochinolin*, aus A. Krystalle,

F. 188—189°, ll. in den gebräuchlichen organ. Lösungsmm. — *2,2-Chlorphenyl-4-aminochinolin*, Krystalle, F. 166°, l. in h. A. u. Bzl., wl. in Ae., erhält man aus dem *2,2'-Chlorphenylchinolin-4-carbonsäureamid*, F. 228—229°, wl. in organ. Lösungsmm., aus A. oder Aceton Krystalle. Die zugehörige *2,2'-Chlorphenylchinolin-4-carbonsäure*, F. 256—257° kann durch Kondensation von Anilin mit Brenztraubensäure u. o-Chlorbenzaldehyd oder von Isatinsäure mit o-Chloracetophenon gewonnen werden. — Die durch Einw. von Isatinsäure auf p-Chloracetophenon oder durch Kondensation von Anilin mit Brenztraubensäure u. p-Chlorbenzaldehyd erhältliche *2,4'-Chlorphenylchinolin-4-carbonsäure*, F. 228—229° bildet ein *Amid*, F. 238°, Krystalle aus A. oder Aceton, wl. in organ. Lösungsmm., das mit unterhalogenigsauren Salzen in das *2,4'-Chlorphenyl-4-aminochinolin*, aus A. Krystalle, F. 150—151°, l. in h. A. u. Bzl., übergeht. Die Prodd. finden therapeut. Verwendung. (D. R. P. 375715 Kl. 12p vom 17/2. 1921, ausg. 17/5. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

**Richard Wolffenstein**, Berlin-Dahlem, *Darstellung eines Derivats des Hexamethylentetramins*, dad. gek., daß man Ameisensäure auf $C_6H_{12}N_4$ bei vorzugsweise unter 100° liegenden Tempp. zur Einw. bringt. — Das *Hexamethylentetraminformiat*, Krystalle, F. ca. 60°, ll. in W., l. in A., kaum l. in Ä., verbindet die desinfizierende Wrkg. der $HCO_2H$ mit derjenigen des $CH_2O$ u. findet therapeut. Verwendung. (D. R. P. 382904 Kl. 12p vom 1/11. 1918, ausg. 1/10. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

**Oskar Hinsberg**, Freiburg i. Br., *Darstellung einer salzartigen Verbindung des Kodeins*, dad. gek., daß äquivalente Mengen Kodein u. p-Acetamidophenol mit oder ohne Lösungsm. zusammengebracht werden. — Man löst z. B. Kodein u. p-Acetamidophenol in W. oder verd. A., verdunstet die Lsg. u. trocknet das sich ölig abscheidende *Additionsprod.* im Exsiccator, wobei es in eine feste M. übergeht, die nach Umlösen aus h. W. unter vorherigem Sintern bei 125° schm. Die Verb. von der Zus. $C_{18}H_{21}O_3N \cdot C_6H_4(OH) \cdot (NH \cdot COCH_3)$ findet therapeut. Verwendung. (D. R. P. 377588 Kl. 12p vom 29/8. 1922, ausg. 22/6. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

**Stanislaus Matysiak**, Köln a. Rh., *Darstellung eines eisenhaltigen Abbauproduktes des Chlorophylls*, darin bestehend, daß man das in bekannter Weise durch Spaltung von Chlorophyll mit alkoh.-wss. Oxalsäure erhältliche Mg-freie Phäophytin in alkoh. Lsg. mit einer äth.-alkoh. Lsg. von Fe-Acetat erwärmt. — Hierbei tritt das Fe an Stelle des ursprünglich im Chlorophyll enthaltenen, komplex gebundenen Mg, wodurch eine biolog. Ähnlichkeit des Prod. mit tier. Blutfarbstoff erreicht wird. Das amorphe, dunkelrot gefärbte Prod. ist in A., Bzl., Chlf. u. Aceton unl., in $CH_3CO_2H$ in der Wärme l., in h. Essigsäureanhydrid spurenweise l. $NH_3$ löst die Verb. beim Erwärmen mit gelblichgrüner Farbe unter Ausscheidung von $Fe(OH)_3$, aus der Lsg. fällt HCl einen weißen, sich allmählich gelbbraun färbenden Nd. $(NH_4)_2S$ löst in der Wärme unter teilweiser Schwarzfärbung bei grünlicher Farbe der Lsg. Das 63,85% C, 7,55% H, 11,02% N u. 2,53% Fe enthaltende, von 250° ab sinternde u. bei 263° verkohlende Prod. findet therapeut. Verwendung. (D. R. P. 376287 Kl. 12p vom 14/8. 1920, ausg. 28/5. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

**C. H. Boehringer Sohn, Chemische Fabrik**, Nieder-Ingelheim a. Rh., *Herstellung von Additionsverbindungen der Cholsäure* mit Säureestern der aliphat. Reihe, dad. gek., daß man Cholsäure in der Wärme auf die betreffenden Säureester einwirken läßt. — Die gut krystallisierenden Doppelverbb. eignen sich sehr gut zum Reinigen der Cholsäure, besonders das Milchsäureäthylesterderiv. Ferner ist in ihnen der bittere Geschmack der Cholsäure erheblich herabgemindert, u. therapeut. wertvolle, aber fl. Säureester lassen sich durch die Verb. mit Cholsäure in feste bequem dosierbare Form überführen. — Beispiele für die Herst. der Additionsverbb. von *Cholsäure* mit *Milchsäureäthylester*, mit *Essigsäureamylester-*, mit *Carbaminsäureäthylester-*, mit *Chlormalonester-*, mit *Valeriansäurebornylester-* u. *Buttersäureäthyl-*

*ester* sind angegeben. (**D. R. P. 376470** Kl. 12o vom 3/7. 1918, ausg. 31/5. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

**Gehe & Co. Akt.-Ges.** und **Hermann Reums**, Dresden, *Darstellung eines Cholsäureesters*, 1. dad. gek., daß man die Cholsäure nach den üblichen Methoden in ihren Benzylester überführt. — 2. dad. gek., daß man Benzylchlorid auf cholsaures Na in Ggw. von W. einwirken läßt. — Z. B. wird das durch Einw. von $SOCl_2$ auf in Bzl. gel. Cholsäure erhältliche *Cholsäurechlorid* mit einer Lsg. von $C_6H_5CH_2OH$ in Bzl. bis zur Beendigung der Entw. von HCl auf 100° erhitzt u. das Bzl. verdunstet. Die helle zähe M. wird ausgewaschen u. gepulvert. Erhitzt man eine wss. Lsg. von cholsaurem Na mit Benzylchlorid auf ca. 115°, so scheidet sich das Prod. als Öl ab, das sich leichter HCl-frei waschen läßt als die bei Abwesenheit von W. erhältliche harzige M. Der *Cholsäurebenzylester*, grauweißes, bei ca. 69° erweichendes Pulver, ist fast geschmacklos u. vereinigt beim therapeut. Gebrauch die gallentreibende Wrkg. der Cholsäure mit der schmerzlindernden des $C_6H_5CH_2OH$. Wird durch Lipase leichter angegriffen als andere Ester der Cholsäure. (**D. R. P. 375370** Kl. 12o vom 30/6. 1921, ausg. 14/5. 1923 u. **D. R. P. 381350** [Zus.-Pat.] Kl. 12o vom 12/7. 1921, ausg. 19/9. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

**Edmund Weidner**, Berlin, *Herstellung haltbarer Lösungen der durch alkalische Hydrolyse entstandenen primären Eiweißabbauprodukte* (*Albumosen*) mittels Fettsäuren, 1. dad. gek., daß der durch vorsichtige Einw. des Alkalis erhaltenen Lsg. höhere Fettsäuren u. ein die Dissoziation des fettsauren Alkalis in der Lsg. zurückdrängendes Mittel, wie A., zugesetzt wird. — 2. dad. gek., daß an Stelle der freien Fettsäure entsprechende leicht verseifbare Fette angewandt werden. — Z. B. wird *Keratin* mit wss. KOH u. $NH_3$ 5—10 Min. auf 95—98° erhitzt, ein Gemisch aus A. u. Ricinolsäure dazugegeben, 24—48 Stdn. die Lsg. stehen gelassen u. filtriert. An Stelle von A. kann NaCl, an Stelle der Ricinolsäure auch Cocosfett Verwendung finden. Die Lsgg. finden für therapeut. Zwecke oder im Gemisch mit anderen Stoffen zur Herst. von Nahrungsmitteln Verwendung. (**D. R. P. 378695** Kl. 12p vom 14/6. 1921, ausg. 27/7. 1923. **E. P. 205395** vom 12/12. 1922, ausg. 8/11. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

## XV. Gärungsgewerbe.

**E. Weber**, *Über die Einflüsse von Witterungveränderungen auf die chemische Zusammensetzung und die biologische Beschaffenheit eines Brunnenwassers.* (Dtsch. Essigind. **27.** 151—53. 1923. — C. **1923.** IV. 333.) RAMMSTEDT.

**Karl Aschoff** und **Heinr. Haase-Aschoff**, *Beitrag zur Kenntnis der Zusammensetzung der Weindestillate und Branntweine.* Obstweindestillate von Apfel-, Birn- u. Zwetschenwein zeigten erheblich höhere *Esterzahlen* als Traubenweindestillate; noch reichlichere Estermengen fanden sich in den Hefen- u. Tresterdestillaten. Für diese 3 Arten Branntweine schwankte die Esterzahl, bezogen auf 100 ccm A. zwischen 19,0 u. 91,5, bei reinen Weinbränden entsprechend zwischen 5,6 u. 8,6. Hefendestillate gaben außerdem fast sämtlich mehr oder weniger deutliche Acetonrkk., zum Teil auch ganz schwache Rk. auf $CH_3OH$. Es ist wahrscheinlich, daß bei der Herst. sogenannten Weinbrandes auch oben erwähnte Destillate verwendet werden, wenigstens deuten die hohen Esterzahlen (15,9 bis 53,5 auf 100 ccm A.) u. die positive Rk. auf Aceton darauf hin. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **45.** 209—11. 1923. Bad Kreuznach.) RÜHLE.

**Hugh Abbot**, *Mit Kohlensäure versetzte Biere.* Es werden die verschiedenen Arten der Kühlung u. k. Lagerung erörtert. (Brewers Journ. **59.** 278—79. 327—28.) RÜHLE.

**E. Ehrich**, *Die chemischen Vorgänge beim Maischprozeß unter Berücksichtigung des Vergärungsgrades des Bieres.* Ein die Resultate anderer Forscher u. die eigener

Arbeiten zusammenfassender Artikel. (Allg. Brauer- u. Hopfenztg. **1923**. 786—87. 789. 791—92. Worms.) RAMMSTEDT.

**E. Manceau**, *Untersuchungen über die Teilung der Moste und Weine beim Keltern in der Champagne.* Die Teilung (fractionnement) des Mostes verleiht dem Keltern in der Champagne seine Eigenart; sie ist für die Güte des Weins von beträchtlicher Bedeutung. Die Trauben werden nach dem Ernten so schnell als möglich abgepreßt, u. zwar rechnet man auf 4000—4200 kg Trauben 20 hl erste Pressung (cuvée), je 3 hl zweite u. dritte Pressung (1. u. 2. Taille) u. 2 hl vom Rückstand (rebêche). Der Most erster Pressung dient zur Herst. der Schaumweine; der Most zweiter Pressung kann dazu auch noch gebraucht werden, er ist dazu aber geringerwertig. Der Most dritter Pressung u. der vom Rückstande dienen zu verschiedenen Zwecken. Vf. erörtert diese Art zu keltern näher u. gibt die Untersuchungsergebnisse der verschiedenen Moste u. Weine aus der Ernte 1922 u. einige Werte früherer Unterss. hierüber aus dem Jahre 1900. — Der Most erster Pressung stammt im wesentlichen aus dem Beerenfleisch; der daraus erhaltene Wein enthält mehr freie Säure (Wein- u. Apfelsäure) als die Weine aus den Mosten zweiter u. dritter Pressung u. aus dem Preßrückstande, während diese reicher sind an N-haltigen organ. Stoffen, an K-Salzen, Phosphaten u. aus dem Grunde leicht zum Zähwerden (Maladie de la graisse) neigen, wenngleich sie auch erhebliche Mengen Gerbstoff enthalten. (Ann. des Falsifications **16**. 517—25. 1923.) RÜHLE.

**Grélot** und **P. Robert**, *Die Weine von Bruley der Ernte 1922.* Die lothring. Weine zeigen mehr als die Weine jedes anderen Weinbaugebiets außerordentliche Schwankungen von einem Jahre zum andern hinsichtlich Menge u. Güte der Weine. Während die Weine der Ernte 1921 ausgezeichnete Weine, auch an A. u. Bukett waren, die Menge der Ernte aber mäßig war (vgl. Ann. des Falsifications **15**. 292; C. **1923**. II. 346), war die Ernte 1922 der Menge nach über dem Mittel, die Weine aber waren schwach an A. u. schwierig zu behandeln. Die Zus. von 14 dieser Weine wird angegeben. (Ann. des Falsifications **16**. 399—402. 1923. Nancy.) RÜHLE.

**Joh. Pinnow**, *Über die Gewinnung und Zusammensetzung von Fruchtwein.* Außer einer Bereicherung des geringen hierüber vorliegenden analyt. Materials an sich wollte Vf. die Bedingungen feststellen, die für eine möglichst vollständige Vergärung zuckerreicher Moste trotz der hindernden hohen Säurekonz. (ROSENBLATT u. FRAU, Bull. Soc. Chim. de France [4] **13**. 924; C. **1913**. II. 1765 u. Ann. Inst. Pasteur **28**. 714; C. **1915**. I. 1077) erforderlich sind. Ferner sollte festgestellt werden, ob eine soweit gehende Anreicherung der Estersäure möglich ist, daß sie isoliert u. ihrer Art nach erkannt werden kann. Die Verss. wurden hauptsächlich mit *Johannisbeerwein* angestellt, dessen ursprüngliche Säure nach FRANZEN u. SCHUHMACHER (Ztschr. f. physiol. Ch. **115**. 9; C. **1921**. III. 1430) fast ausschließlich aus *Citronensäure* besteht; diese beabsichtigte Isolierung ist Vf. nicht gelungen; es konnte aber festgestellt werden, daß die Estersäure des Johannisbeerweins kein Abkömmling der Phosphorsäure ist. Im übrigen zeigte sich, daß beim Lagern des Fruchtweines die Estersäure erheblich zunimmt; die B. wird durch höhere Temp. begünstigt, die auch nicht nur die Gärung schlechthin fördert, sondern vorzugsweise die Gärung der Glucose u. die B. der Bernsteinsäure; dagegen scheint sie die B. des Glycerins zurücktreten zu lassen. Zuckergehalt des Mostes ist, wenigstens bei energ. Gärung, auf die starke Bevorzugung der Glucose u. die B. der Bernsteinsäure ohne Einw. Angären des Mostes erleichtert die Trennung des Saftes von Trestern. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **45**. 200—207. 1923. Bremen.) RÜHLE.

**H. Wüstenfeld**, *Rohspiritus oder Primasprit.* Von den Essigbakterien wird Primasprit nicht leichter u. besser verarbeitet als Rohspiritus mit einem gewissen Gehalt an Fuselöl; beim Übergang in der Fabrikation von ersterem zu letzterem

wurden nachteilige Veränderungen nicht beobachtet. Wenn sich in der Praxis Essigbildner zuweilen anders verhalten haben, so ist dies auf besonders ungünstige, vielleicht unreine Qualität des Rohspiritus zurückzuführen, für dessen unveränderliche gleichmäßige Zus. nicht garantiert werden kann. In qualitativer Hinsicht zeigt der erzielte Essig gewisse Unterschiede, wenn auch nicht zu gunsten des einen oder anderen Prod. Dem aus Rospiritus erhaltenen Essig ist ein leichtes Essigesterbukett eigen. (Dtsch. Essigind. **27**. 144. 1923. Berlin.) RAMMSTEDT.

**H. Wüstenfeld**, *Verhalten der Essigbildner bei vorübergehendem Spiritusmangel.* Nach Einschränkung der Zufuhr von A. zeigte sich im großen u. ganzen folgendes: Solange die Bakterien noch eine gewisse Menge an A. in den Spänen vorfinden, nimmt die n. Oxydationsfähigkeit, auch wenn keine neue Maische mehr aufgegossen wird, ihren Fortgang. Mangel an A. macht sich nach 3 bis 4 Tagen durch Rückgang der Oxydation u. Temp. bemerkbar. Oxydationstätigkeit u. Anstieg der Temp. beginnen nicht sofort nach dem neuen Maischaufguß, sondern anscheinend erst, nachdem ein gewisser Gehalt an A. in den Spänen wieder erreicht ist; deshalb kommen die ersten unverarbeiteten Alkoholanteile des neuen Maischeaufgusses zunächst im Ablauf wieder zum Vorschein. Die erste Wärmevermehrung im Bildner wird erst dann bemerkt, wenn die Wärmeproduktion die Wärmeabgabe übersteigt; die Oxydation des A. durch die Bakterien u. deren Wärmeerzeugung erreicht auch zu Anfang noch nicht wieder sofort die ursprüngliche Höhe, da das Optimum der Temp. für die Bakterientätigkeit zunächst noch nicht erreicht ist. (Dtsch. Essigind. **27**. 145—46. 1923. Berlin.) RAMMSTEDT.

**C. A. Munsterman**, *Bestimmung der diastatischen Kraft von Malz und Malzextrakt.* Die bisherigen Verff. hierfür sind nicht verläßlich. Vf. digeriert 20 g *Malz* in 400 ccm $NH_3$-freiem W. während 2 Stdn. bei 20° u. filtriert bei 20°. 2 ccm des klaren Filtrats entsprechen 0,1 g Malz. Gleichzeitig löst man l. Stärke, entsprechend 3 g wasserfreier Stärke unter Aufkochen in 100 ccm $NH_3$-freiem W., kühlt die Lsg. auf 38° ab u. neutralisiert mit $^1/_{10}$-n. Alkali gegen Rosolsäure. Dann gibt man 2 ccm der Malzlsg. zu, läßt $^1/_2$ Stde. bei 38° stehen, versetzt dann mit 2 ccm 10%ig. NaOH, kühlt ab u. ergänzt zu 150 ccm. In 25 ccm dieser Lsg. bestimmt man mit 60 ccm Fehlingscher Lsg. nach ALLIHN Maltose, gewogen als $Cu_2O$, von dessen Gewicht das $Cu_2O$ von einem blinden Vers. abzuziehen ist. Die diastat. Kraft eines Malzes wird zu 100 gesetzt, wenn 0,1 ccm der Malzlsg. 0,03875 g Maltose enthielt, entsprechend 5 ccm Fehlingscher Lsg. — *Malzextrakt.* Es werden 5 g bei 20° gel. u. zu 500 ccm aufgefüllt. Zur Stärkelsg. (s. o.) gibt man 20 ccm der Malzextraktlsg., deren Maltosegehalt zu berücksichtigen ist. (Chemist-Analyst. **1923**. Nr. 39. 3—5. Peoria [Ill.].) RÜHLE.

**J. C. Delage**, *Erschwerung des Nachweises von Ketonen in den Absinthen und ähnlichen Likören.* Man kennt zurzeit keine einfache u. schnelle Rk., um den Nachweis von *Thujon* in Absinth sicher zu führen; am geeignetsten ist noch die Rk. von LEGAL-CUNIASSE, die mit einem hohen Grade von Wahrscheinlichkeit Ggw. oder Abwesenheit des Thujons erkennen läßt. Die angebliche Verbesserung dieser Rk. von DUPARC u. MONNIER, die in Anwendung von $ZnSO_4$ besteht, hat sich bei den Verss. des Vfs. nicht bewährt; es bildet sich dabei ein lackartiger Nd., der die sonst so empfindliche Rk. von LEGAL stark schwächt u. überhaupt selbst ihr Eintreten verhindern kann. (Ann. des Falsifications **16**. 412—20. 1923.) RÜHLE.

**W. Ekhard**, *Über die Bestimmung der Farbkraft von Kulör.* Das in der deutschen Fabrikpraxis übliche Verf., die Farbkraft von Kulör, Bier, Wein, Rum, Essig, durch Vergleich mit einer Jodlsg. zu bestimmen, u. die in England gebräuchliche Methode, die Farbkraft mit dem STAMMERschen Farbmaß festzulegen, wurden miteinander verglichen. Die nach beiden Verff. gefundenen Zahlen stehen zueinander in bestimmten, gesetzmäßigen Verhältnissen. Es ist nach den empir. mit

beiden Methoden festgelegten Zahlenreihen möglich, tabellar. die für die verschiedensten Verdünnungen sich ergebenden Werte zusammenzustellen, so daß man an Hand einer solchen Tabelle den entsprechenden Wert der anderen Methode aus dem gefundenen Wert ablesen bezw. errechnen kann. Es werden Versuchsdaten angeführt, aus denen die betreffenden Verhältnisse berechnet sind. (Ztschr. f. Spiritusindustrie **46**. 223. 1923. Berlin, Inst. f. Stärkefabrikat. u. Kartoffeltrockg.) RAMMSTEDT.

**J. Estalella**, *Das Problem der Aldehyde im Wein.* I. Neue Untersuchung der wahren oder organischen flüchtigen Säuren im Wein. Es gilt, die *Essigsäure*, die einen Anhalt gibt für die Erhaltung des Weines, zu unterscheiden von der zur besseren Erhaltung zugesetzten *schwefligen Säure.* Die vom Vf. angegebene analyt. Methode (Anales soc. espanola Fis. Quim. **20**. 271; C. **1923**. IV. 703) ist noch unvollkommen, weil die kleinen überdest. Aldehydmengen nach der Neutralisation mit dem Sulfit u. Bisulfit reagieren können u. die als Endpunkt der Titration angenommene Rötung des Phenolphthaleins daher von der Schnelligkeit der Titration, der Temp. u. anderen Faktoren abhängt. Bei stark aldehyd. Weinen kommt man durch rasche Titration bei tiefer Temp. zum Ziel. Nach verschiedenen Mißerfolgen gibt Vf. folgende Methode als sicher u. allgemein anwendbar an: zwei Destillate nach MATHIEU à 24 ccm werden mit dest. W. auf je 50 ccm aufgefüllt, von diesen werden zweimal 20 ccm titriert a) lauwarm nach Zusatz eines Tropfens Formol [Verbrauch $M$ ccm $^1/_{40}$-n. NaOH], b) in der Kälte ohne Formolzusatz [Verbrauch $N$ ccm]. Dann ist die *organ. Säure* $A = (2M - N) \times 1{,}25$. — II. Neue Versuche, die Aldehyde alkalimetr. zu bestimmen. Um das Aldehyd zu bestimmen, muß man es von der schwefligen Säure trennen u. gesondert titrieren. Zum Trennen kommt nur NaOH u. folgende Dest. in Frage, zur nachfolgenden Best. Zusatz von neutralisierter Sulfitlsg. u. Titration des freigemachten Alkalis mit $^1/_{40}$-n. Eg. Die Methode genügt für vergleichende Bestst., ist schnell u. einfach. Vf. verwendet die 10 ccm Wein, die mit $^1/_{40}$-n. NaOH zur Best. der gesamten Säure neutralisiert sind.

III. Unterss. über die Herkunft der Aldehyde im Wein. Wenn der Most mit schwefliger Säure versetzt ist, enthält der Wein mehr Aldehyd als sonst. Der Aldehyd kann ein Schutzkörper gegen die Wrkg. des $SO_2$ sein oder ein Zwischenprod. der Gärung. Reiner, in Gärung befindlicher Most wird in 4 Portionen geteilt; in der ersten läßt Vf. die Gärung weiter gehen, in der zweiten unterbricht er sie durch Zusatz von $NH_4F$, in der dritten durch eine größere Menge Kaliummetabisulfit, in der vierten durch allmählichen Zusatz dieses Salzes. Nach 5 Tagen wird im Destillat die Aldehydmenge bestimmt. Die Resultate sind a) 12, b) 6, c) 13, d) 39—44. Die Verss. gestatten keine Entscheidung zwischen obigen Hypothesen, denn das Bisulfit könnte den als Zwischenprod. entstandenen Aldehyd konservieren. Auch könnte Aldehyd ein Endprod. der Gärung sein, das sich mit dem A. im Gleichgewicht befindet, wo eine Koppelung mit dem Bisulfit zur Neubildung von Aldehyd führt. Oder die Aldehydgruppen der Glucose geben beim Gären Aldehyd, der durch $SO_2$ vor weiterer Vergärung geschützt wird. Statt zwischen 2 Hypothesen zu entscheiden, findet sich Vf. vieren gegenüber, über die weitere Unterss. Aufklärung schaffen müssen. (Anales soc. espanola Fis. Quim. **21**. 33—44. 1923. Villafranca del Panadés.) W. A. ROTH.

**C. F. Muttelet**, *Die Citronensäure in den Traubenmosten.* Vf. hat das Verf. von DENIGÈS zum *Nachweise der Citronensäure* nachgeprüft, hat es als brauchbar befunden u. ist zu folgender Arbeitsweise gelangt, die zugleich eine angenäherte Best. der Menge zuläßt. Der frische Most wird sofort mit einem gleichen Raumteile A. versetzt u. nach dem Stehen über Nacht filtriert. 25 ccm des Filtrats neutralisiert man mit $^1/_{10}$-n. KOH u. gibt je nach dem Säuregehalte 5—10 ccm

$BaBr_2$ (zu 5% in A. von 85° gel.) zu. Nach einigem Stehen filtriert man ab, wäscht den Nd. mit A. von 50°, löst ihn wieder in W. u. behandelt mit einem sehr geringen Überschusse von verd. $H_2SO_4$. Das Filtrat vom $BaSO_4$ wird auf 25 ccm verd. Zu 10 ccm dieser Lsg. gibt man nun 0,2—0,3 ccm Hg-Sulfatlsg. (50 g HgO, 200 ccm $H_2SO_4$, 1 l W.); ein Überschuß daran ist zu vermeiden. Man erhitzt u. gibt in die sd. Lsg. tropfenweise eine 1%ig. Lsg. von $KMnO_4$, bis keine Entfärbung mehr eintritt; den Überschuß daran zerstört man mit $H_2O_2$. Bei Ggw. von Citronensäure bildet sich je nach deren Menge eine weiße Trübung oder ein Nd. — Zur *Best. der Menge der Citronensäure* wird der mit der gleichen Menge A. versetzte Most durch einstündiges Schütteln mit 1% Knochenkohle (noir décolorant) entfärbt u. von Gerbstoffen befreit: von dem Filtrate neutralisiert man 100—200 ccm mit n. KOH u. gibt $BaCl_2$-Lsg. (10%ig. in A. von 50° gel.) in geringem Überschusse zu. Nach einigen Stdn. filtriert man vom Nd. ab, löst diesen mittels 10—20 ccm 1%ig. HCl u. neutralisiert mit etwa 20%ig. KOH. Man gibt dann 10 ccm 10%ig. wss. $BaCl_2$-Lsg. zu, filtriert nach einigen Stdn. von den unl. Ba-Salzen ab, verd. das Filtrat auf 300 ccm u. gibt langsam 150 ccm A. zu. Das ausgefallene Ba-Citrat wäscht man mit verd. A. (2 W. : 1 A.) aus, bis das Filtrat auf Zusatz eines Vol. A. keinen Nd. mehr gibt. Das Ba-Citrat ist dann frei von Ba-Malat. Zur Best. der Citronensäure löst man das Ba-Citrat in W. u. bestimmt die Menge des Ba. Genügt angenäherte Best., so kann diese auf diaphanometr. Wege erfolgen. Die Unterss. zeigen, daß die Mehrzahl der geprüften Proben Most (17 von 21) Citronensäure in geringer Menge (0,05—0,276 g in 1 l) natürlich enthalten; eine mit Botrytis cinerea befallene Probe enthielt davon sogar 0,636 g in 1 l. (Ann. des Falsifications **16**. 392—99. 1923.) RÜHLE.

---

**H. F. Harris**, Atlanta, Georgia, *Destillation alkoholischer Flüssigkeiten* Beim Abdestillieren des A. aus vergorenen Fll. werden den letzteren zwecks Beschleunigung der Dest. Sulfate der Alkali- oder Erdalkalimetalle, oder $MgSO_4$, oder eine Mischung von $FeSO_4$ u. $(NH_4)_2SO_4$, oder $Na_3PO_4$ oder $Na_2S_2O_8$ etc. zugesetzt. (**E. P. 204775** vom 5/7. 1922, ausg. 1/11. 1923.) OELKER.

**E. Barbet & Fils & Cie.**, Paris, *Verfahren zum Behandeln der beim Destillieren oder Rektifizieren von Flüssigkeitsgemischen aus den Kolonnen aufsteigenden Dämpfe.* (**Oe. P. 94214** vom 26/3. 1921, ausg. 10/9. 1923. F. Prior. 8/2. 1919. — C. **1923**. IV. 119.) OELKER.

**Jean Effront**, Brüssel, *Herstellung von Preßhefe.* (**Oe. P. 93845** vom 31/3. 1921, ausg. 10/8. 1923. — C. **1923**. IV. 253.) OELKER.

**Arthur Jens Marinus Jensen**, Randers, Dänemark, *Herstellung von Hefe.* Man impft eine Teigmasse mit virulenter Hefe, fügt nach teilweiser Vergärung der ersteren zwecks Hintanhaltung einer weiteren Gärung eine ausreichende Menge Milchsäurebakterien hinzu, bringt die Maische auf Preßhefekonsistenz u. formt geeignete, als Hefeersatz dienende Stücke daraus. (**A. P. 1474674** vom 20/9. 1920, ausg. 20/11. 1923.) OELKER.

**Anton Schuster**, *Elektrische Vorrichtung zum Trocknen, bezw. Darren von Hopfen, Malz, Heu u. dgl.*, bei welcher auf einer gemeinsamen Achse elektr. Heizkörper u. Windflügel fest miteinander verbunden oder getrennt unterhalb oder oberhalb des Darrbodens drehbar so angeordnet sind, daß erhitzte Luft an das Trockengut gedrückt wird. — Es wird eine kräftige Luftzirkulation u. ein vollständiges Trocknen des Gutes erzielt. (**D. R. P. 385362** Kl. 6a vom 27/10. 1922, ausg. 6/12. 1923.) OELKER.

**Joseph van Ruymbeke**, Marseille, *Herstellung von hochgradigem Alkohol.* (**A. P. 1474216** vom 14/4. 1922, ausg. 13/11. 1923. — C. **1922**. IV. 1159.) OE.

**E. Barbet & Fils & Cie.**, Paris, *Absoluter Alkohol.* (**D. R. P. 386028** Kl. 6b

vom 16/11. 1922, ausg. 29/11. 1923. F. Priorr. 15/11. 1921 u. 26/1. 1922. — C. 1923. II. 813) Oelker.

E. Barbet & Fils & Cie., Frankreich (Seine), *Kontinuierliche Herstellung großer Mengen absoluten Alkohols.* Die Dest. des mit einem Entwässerungsmittel versetzten A. erfolgt statt in einer in zwei unter dem Entwässerungsbehälter aufgestellten Destillierapp., um die Reinigung dieser letzteren App. vornehmen zu können, ohne den Prozeß unterbrechen zu müssen. (F. P. 26206 vom 30/12. 1921, ausg. 5/9. 1923. Zus. zu F. P. 553666; C. 1923. IV. 1012.) Oelker.

E. Barbet & Fils & Cie., Frankreich (Seine), *Reinigung von Trinkbranntweinen und anderen alkoholischen Getränken.* Man unterwirft den Branntwein etc. vor der endgültigen Raffination bei Siedetemp. einer längeren Behandlung mit einer Alkalilsg., wodurch gewisse Ester, welche den Getränken einen unangenehmen Geruch erteilen, verseift werden. Dieser Behandlung kann eine Entgasung u. Austreibung der Aldehyde vorausgeschickt werden. (F. P. 556173 vom 12/12. 1921, ausg. 13/7. 1923.) Oelker.

E. Barbet & Fils & Cie., Frankreich (Seine), *Gewinnung von Rübensaft für Brennereizwecke.* Bei dem method., erschöpfenden Auslaugen von Rübenschnitzeln auf Sieben, werden die Schnitzel einer Vorbehandlung mit gasförmiger $SO_2$ unterworfen, wodurch der Austritt des Saftes beschleunigt, die Filtration erleichtert, sowie die Ausbeute u. Haltbarkeit des Saftes erhöht wird. F. P. 556370 vom 30/12. 1921, ausg. 19/7. 1923.) Oelker.

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

T. D. Jarrell und H. P. Holman, *Die Wirkung wasserdichtmachender Mittel und von Witterungseinflüssen auf die Widerstandsfähigkeit gegen Wasser und die Festigkeit von Baumwollstoff.* Wasserdichtmachende Mittel unterstützen oft die Festigkeitsverminderung der Witterung ausgesetzter Baumwollstoffe. Zusatz von Pigmenten zu den wasserdichtmachenden Mischungen wirkt günstig, er setzt die schädliche Wrkg. des Sonnenlichts herab, ohne die Widerstandsfähigkeit gegen W. zu beeinträchtigen. (Ind. and Engin. Chem. 15. 607—10. 1923. Washington.) Sü.

Charles Sunder, *Notiz über den Jigger mit konstanter Geschwindigkeit.* Die Vorteile eines solchen gegenüber den üblichen werden auseinandergesetzt. (Bull. Soc. ind. Mulhouse 89. 532—36. 1923.) Süvern.

R. Haller, *Über die Einwirkung von Wasser, Alkalien und Salzen auf rohe Baumwollgewebe unter Druck.* Die Wrkg. der verschiedenen Mittel ist in einer Tabelle zusammengestellt, die Veränderung nach dem Bäuchen, Gewichtsverlust, Bleichgrad u. Weißgehalt, Capillarität, Veränderung mitgebäuchter Farbproben, Festigkeit u. Beeinflussung der Schalen angibt. Für einfache Bleichen gibt Kochen in NaOH (3° Bé.) die günstigsten Ergebnisse, eine Kochung mit $Ca(OH)_2$ vermag sie nicht zu ersetzen. Dagegen ergibt eine kombinierte $Ca(OH)_2$-NaOH-Kochung oder eine erste Kochung mit Ablauge, gefolgt von einer zweiten in reiner Lauge für Vollbleichen die besten Resultate. Zusätze, insbesondere von Türkischrotöl zur Kochlauge wirken günstig auf die Saugfähigkeit u. durch ihre fettlösende Wrkg. auf den nach Behandlung mit $Cl_2$ erzielten Bleichgrad. (Melliands Textilber. 5. 29—33.) Süvern.

P. P. Budnikoff, *Zur Frage der Kotonisierung des Flachses.* Übersicht über die in Rußland in den letzten Jahren ausgeführten Arbeiten auf diesem Gebiet. (Faserst. u. Spinnpfl. 5. 93—96. 1923. Iwanowo-Wossnessensk.) Süvern.

G. Ruschmann, *Die moderne Warmwasserbassinröste in der Industrie.* Einzelheiten über die gewöhnliche Warmwasserbassinröste, die aerobe Röste u. die Be-

handlung des Schwungflachses. (Ztschr. f. ges. Textilind. **26.** 398—400. 415—16. 1923. Sorau, N.-L.) Süvern.

**Friedr. von Hößle**, *Alte Papiermühlen der deutschen Küstenländer.* (Vgl. Papierfabr. **21.** 447; C. **1924.** I. 263.) Angaben über die Papiermühle Schierensee, die Hornsmühle, die Papiermühle in Groß Kummerfeld, Kastorf, Farchau, Oldesloe, die Papiermacherfamilie Möller, den holländischen Papiermacher Blauw, die deutschen Papiermacher Blauert, die Papiermühle Kökeritz, über Anfänge der Buntpapierfabrikation in Schleswig-Holstein, die Papiermühlen bei Gollnow u. Schievelbein, die Leistenower Papiermühle u. die Universitätspapiermühle Kemnitzerhagen bei Greifswald. (Papierfabr. **21.** 499—500. 514—18. 531—35. 544—46. 1923.) Süvern.

**Rud. Sieber**, *Über Untersuchungen von Zellstoffholz.* Angaben über Beziehungen zwischen Gewicht u. Vol., über den Verlauf der Trocknung von Zellstoffholz u. über den Einfluß des Wassergehalts auf die Ausnutzung des Kocherraums. (Svensk Pappers-Tidning **1923.** Nr. 15 u. 17; Papierfabr. **21.** 505—9. 513—14. 1923. Kramfors.) Süvern.

**Weigand**, *Kraftverteilung und regelbare Antriebe in der Papierindustrie.* Kurze Übersicht über vorteilhafte Ausnutzung der in Frage kommenden Energiequellen u. über Aufgaben u. Entw. der regelbaren Antriebe. (Elektrotechn. Ztschr. **44.** 959 bis 963. 1923. Erfurt.) Süvern.

**Carl G. Schwalbe**, *Die Beschleunigung der Schleimbildung bei der Mahlung im Holländer durch chemische Mittel und durch Zusatz von Schleimbildnern.* Der Mahlvorgang im Holländer läßt sich durch Herst. von zermürbtem Zellstoff u. Zusatz dieses Materials im Holländer oder durch Vorpräparieren des n. Faserguts in Stoffkästen im Kollergang oder Holländer selbst beschleunigen. Als dritter Weg, rasch Schleim zu erhalten, wird die Anwendung besonderer Schleimbildner bezeichnet, die durch ihren Inkrustengehalt sich besonders leicht zu Schleim vermahlen lassen. Besonders zur Schleimbildung geeignet sind z. B. Musafasern, südafrikan. Fasern, die kurzen Markzellen der Bagasse u. von einheim. Fasern Flachs- u. Hanfschäben. Die bisher angestellten Verss. werden eingehend geschildert. (Papierfabr. **22.** 1—5. Eberswalde.) Süvern.

**Über die Anwendung** *von Kautschukmilch zur Papierleimung.* Latexzusatz über 1% erhöht die Anzahl der Doppelfalzungen stark, während Harz eher einen ungünstigen Einfluß zu haben scheint. In Papier mit Harz u. Gummi macht sich der Einfluß des Latex stark bemerkbar durch Ansteigen der Anzahl Doppelfalzungen mit zunehmendem Gummigehalt. Die Reißlänge ist durch Zugabe von Harz u. Gummi infolge Gewichtserhöhung zurückgegangen. Die Festigkeit des Papiers wird in erster Linie durch die Eigenschaften des Fasermaterials bestimmt, ebenso ist es bei der Bruchdehnung. Auf die Hygroskopizität hat Latex prakt. keinen Einfluß. Leimfestigkeit u. Schreibfestigkeit werden durch Harz günstiger beeinflußt als durch Kautschuk. Angaben über den Kautschukgehalt von Latexpapieren. (Papierfabr. **21.** 425—29. 1923. Delft, Reichsfaserforschungsdienst.) Süvern.

**Anton D. J. Kuhn**, *Zeitgemäße Papierbehandlung.* Angaben über Wickelhülsen, Tamboure, Spezialtransportwagen, Lagergestelle u. Tragpritschen. (Zellstoff u. Papier **3.** 266—69. 1923. Liebenwerda, Prov. Sachsen.) Süvern.

**Frederick Barnes**, *Störungen durch Pech in Fabriken zur Herstellung von Zeitungspapier.* Das Ausgangsmaterial für das sogenannte „Pech" sind die harzigen Stoffe der Coniferen, die als Rohstoff für *Zeitungspapier* dienen. Im östlichen Canada sind dies die Schwarz- u. Weißfichte (spruce), die Balsamföhre u. Jackpine, deren letzte in den nordöstlichen Vereinigten Staaten durch Hemlock vertreten wird. Die Arbeiten des Vfs. erstrecken sich nur auf canad. Bäume. Zus. dieses „Pechs" war (%) bei Proben aus:

| | 1912 | 1913 | 1914 |
|---|---|---|---|
| Mineralfett . . . . . | 9,0 | 12,35 | — |
| Verseifbares Harz u. Öl. . . | 34,6 | 42,25 | — |
| Farbstoff . . . . . | 2,2 | — | — |
| Asche . . . . . | 4,4 | 4,90 | 3,8 |
| eigentliches Pech . . . . . | 49,6 | 21,50 | 24,7 |
| Anilinblau u. Seife . . . . | — | 11,80 | — |
| Braune Flocken. . . . . | — | 7,00 | — |
| Festes Fett u. Harz . . . . | — | — | 55,0 |
| Farbstoff u. Seife . . . . . | — | — | 8,7 |
| Unbestimmt . . . . . | — | — | 7,8 |

Vf. erörtert die möglichen Entstehungsweisen für das Pech u. die Maßnahmen, seiner B. vorzubeugen. Als solche wird empfohlen, die Temp. im Kocher auf über 150° zu steigern. Ferner wird erwähnt, daß es bei den Sulfitkochungen ganz darauf ankommt, wie sie ausgeführt werden, namentlich auch hinsichtlich der Temp., ob die fragliche Störung eintritt oder nicht. (Chem. Metallurg. Engineering **28.** 503 bis 506. 1923.) Rühle.

**Willi Schacht**, *Zellstofferzeugung durch Chlorierung.* Die Arbeiten von Waentig, Posanner von Ehrenthal, Cataldi, Pomilio u. de Vains werden krit. besprochen. Der Zellstoffaufschluß durch Chlorieren wird in der Hauptsache nur für Neuanlagen interessieren, die Chlorierung kann jedoch möglicherweise auch für die Bleiche der Stoffe angewendet werden. Gegenüber dem Sulfatverf. besteht der Vorteil, daß die Kocherablaugen der Vorbehandlung in erster Stufe für die Vergasung u. Vorkokung bezw. die Nebenproduktgewinnung nach Rinman sehr geeignet sind. Die durch Chlorieren hergestellten Stoffe geben durch Härte, starken Griff u. hohen Klang ausgezeichnete Papiere. (Papierfabr. **21.** 521—26. 1923. Weimar.) Süvern.

**Carl G. Schwalbe**, *Sulfitzellstoffkochung mit kurzer Hochdruckperiode.* Eine weitgehende bleibende Verarmung der Kochlauge an $SO_2$ u. CaO findet bei genügend langer Berührung mit dem Holz statt. Geht man nach Imprägnieren des Holzes mit den verhältnismäßig großen Chemikalienmengen mit der Temp. möglichst rasch an die Höchstgrenze, so werden die Chemikalien nicht wieder abgegeben, ist die Höchsttemp. erreicht, so findet sozusagen augenblicklicher Aufschluß statt. Holz wurde 10 Stdn. mit der Lauge bei 110° gehalten u. dann folgte solange Druckerhitzung, bis der Aufschluß vollendet war (1—2 Stdn.). Es ist aber auch Tränken bei 50° während 10 Stdn. möglich, worauf 2 Stdn. Hochdruckzeit genügen, völligen Aufschluß zu bewirken. (Papierfabr. **21.** 493—95. 1923. Eberswalde.) Süvern.

**Carl G. Schwalbe**, *Die Entkieselung der Natronzellstoffablauge.* Beim Kaustizieren der Schmelzsoda ist, um eine günstige Abscheidungsform des $CaSiO_3$ zu erzielen, lebhaftes u. langes Rühren erforderlich. Auch Druckerhitzung führt zu Vernichtung des das Filtrieren erschwerenden Schleimzustandes der $CaSiO_3$-Teilchen. Der Bereitung der Kalkmilch ist besondere Aufmerksamkeit zu schenken. (Zellstoff u. Papier **3.** 259—60. 1923. Eberswalde.) Süvern.

**G. Baroni**, *Die Hygroskopizität der Kunstseiden.* Proben verschiedener Kunstseiden wurden nach Liegen an der Luft gewogen, getrocknet, wieder an die Luft gehängt u. mehrere Male gewogen. Nitroseide hat eine höhere Wasseraufnahmefähigkeit als Cu- oder Viscoseseide. (Melliands Textilber. **5.** 28—29.) Süvern.

**Berthold Rassow** und **Martin Wadewitz**, *Beiträge zur Kenntnis der Viscosereaktion.* Es wird über folgende Unterss. der Vorgänge bei der Darst. der *Viscosekunstseide* berichtet: 1. Einw. von Alkali auf Cellulose (Baumwolle). 2. Einfluß des Ausgangsmaterials u. der Art der Herst. auf die Viscosität der Viscoselsgg.

1. Die B. der Alkalicellulose bei Einw. starker Alkalilauge auf Cellulose in der Kälte (Mercerisation) wird auf 3 Wegen verfolgt. A. Präparative Methode. Durch Waschen mit A. wird ein Teil des Alkalis aus dem mit Lauge getränkten Faserstoff entfernt, ein anderer bleibt fester gebunden. Die Menge Alkali, welche durch die einzelnen Portionen Waschalkohol ausgewaschen werden kann, wird mit dem Fortschreiten des Auswaschens immer geringer, u. schließlich ist ein fast konstantes Minimum erreicht, wenn man Temp. u. Zeitdauer der einzelnen Waschungen nicht variiert. Eine Erhöhung der Temp. bewirkt reichliche Lsg. des Alkalis; was erklärt, warum man durch Extrahieren im Soxhletapp. bei 50—55° alles Alkali wieder auswaschen kann. Der A., der sich über der Alkalicellulose befindet, ist bei einer Einwirkungszeit von 5 Min. prakt. alkalifrei, während er nach 10 Stdn. durch Phenolphthalein stark gerötet wird. A. reagiert also mit der Verb. Alkalicellulose u. spaltet sie analog, wie das durch W. geschieht. Während durch W. aber der Zerfall der Verb. fast augenblicklich erfolgt, tritt er beim A. sehr langsam ein, u. die Rk. verläuft nur bis zu einem bestimmten Gleichgewicht. Methylalkohol nimmt auch hier eine Mittelstellung zwischen diesen beiden Stoffen ein. Bezüglich der mit der Cellulose fester gebundenen Alkalimenge ergeben die Auswaschverss., daß mit steigender Konz. der angewandten Lauge auch die Menge des gebundenen Alkalis steigt. Es bildet sich in dem System Cellulose + NaOH + W. + Alkalicellulose ein Gleichgewicht aus, das durch Verringerung des Wassergehaltes zugunsten der Alkaliverb. verschoben wird. Eine solche Verschiebung tritt besonders dann ein, wenn man der feuchten Alkalicellulose durch Trocknung das ihr anhaftende W. entzogen hat. Beim Auswaschen von getrockneten Prodd. findet man größere Mengen gebundenen Alkalis als bei den Proben, die gleich in feuchtem Zustande mit A. behandelt werden. Die Ergebnisse der Verss. machen entgegen der von Gladestone (Jahresber. d. Chem. 5. 823) u. Karrer (Cellulosechemie 2. 126; C. 1922. I. 679) angenommenen Verb. $(C_6H_{10}O_5)_2 \cdot NaOH$ das Bestehen einer *Verb.* $C_6H_{10}O_5 \cdot NaOH$ wahrscheinlich. — Mit $NaOC_2H_5$ in A. findet keine Aufnahme von Alkali durch Cellulose statt, was sich jedoch bei Zugabe von W. infolge B. von NaOH ändert. — B. Analytische Methode. Sie beruht auf der Best. der Konz.-Änderung, die zwischen der angewandten u. der abgepreßten Mercerisationslauge entsteht. — Die in Kurven niedergelegten Resultate stimmen nicht mit Viewegs Ergebnissen (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3876; C. 1907. II. 1780) der Annahme einer Verb. $(C_6H_{10}O_5)_2NaOH$ überein, sie nähern sich vielmehr sämtlich einem Maximalwert, welcher der Formel $C_6H_{10}O_5 \cdot NaOH$ entspricht. — C. Direkte Methode; Einw. von Na. Cellulose reagiert nicht mit Na, auch wenn man die Komponenten erhitzt.

Den Vorgang der Einw. von Alkali auf Cellulose nur als Adsorptionserscheinung aufzufassen, geht nicht an, denn typ. Beweise für das Bestehen einer Verb. zwischen Alkali u. Cellulose sind die B. des Dithiokohlensäureesters der Cellulose u. des celluloseessigsauren Natriums. — Aus diesem chem. Verh. geht hervor, daß Alkali auf Cellulose unter B. einer oder mehrerer Verbb. einwirkt. Die entstandene Verb. befindet sich mit den Ausgangskomponenten in einem Gleichgewicht, das abhängig ist von der Konz. der Laugen, der Temp. u. dem Ausgangsmaterial. — Bei der Regeneration aus der Verb. resultiert die Cellulose nicht in ihrem ursprünglichen Zustande. Altern der Alkalicellulose. Wenn man feuchte Alkalicellulose, die von der überschüssigen Lauge befreit ist, längere Zeit in geschlossenen Gefäßen stehen läßt, tritt eine, durch verschiedene Merkmale gekennzeichnete Veränderung ihrer Beschaffenheit ein, wofür der Name „Altern" vorgeschlagen wird (statt „Reifen" nach Waentig (Textilforschung 3. 154; C. 1922. II. 99). Auch unter 15° treten entgegen Margosches (Viscose, S. 41) sehr merkliche Änderungen der Eigenschaften des Prod. ein. — Schnelles typ. Altern tritt nur bei Alkali-

cellulose ein, die von der überschüssigen Lauge abgepreßt ist, während Cellulose, die in viel Lauge aufbewahrt wird, kaum eine Änderung ihrer Eigenschaften zeigt. Das fortgeschrittene Stadium der Alterung läßt sich äußerlich kaum, aber mkr. an dem Bruchbild der Faser erkennen. Mercerisierte Baumwollfasern zeigen glatte Bruchfläche, die Fasern der gealterten Alkalicellulose dagegen gezackten Bruch. Elastizität u. Bruchfestigkeit nehmen beim Altern beträchtlich ab. — Eine gute Unterscheidungsmethode von frischer u. gealterter Alkalicellulose bietet die Trocknung des Prod. unter sd. Toluol. Die frisch abgepreßten Alkalicellulosen zeigen dabei eine hellgelbe Farbe, ohne daß die Zeitdauer der Einw. der Lauge einen Unterschied herbeiführt, während die gealterten mit Zunahme der Alterungszeit bei diesem Trocknungsvorgang schmutziggelb, gelbbraun bis braun werden. — Beim Befreien der gealterten Alkalicellulose vom Alkali bekommt man geringere Ausbeuten an regenerierter Cellulose, als wenn man denselben Prozeß mit frischer Alkalicellulose durchführt. Durch das Altern bilden sich also mehr alkalilösliche Bestandteile, die beim Auswaschen mit in Lsg. gehen. Diese Vorgänge machen einen Abbau der Cellulose beim Altern wahrscheinlich. — Das Altern erhöht die Reaktionsfähigkeit der Cellulose bei der B. von Viscose, von Celluloseestern, -äthern etc. Aus gealtertem Material hergestellte Ester zeigen größere Löslichkeit als die andern, aus nicht vorbehandelter Baumwolle dargestellte *Schießbaumwolle* löst sich nicht in Ä.-A., solche aus mercerisierter Baumwolle löst sich zum Teil u. das Prod. aus gealterter Cellulose geht restlos in Lsg. — Ein noch deutlicherer Unterschied zeigt sich in der Viscosität. — Lsgg. von Nitrocellulose, die aus gealterter Alkalicellulose bereitet waren, besaßen bedeutend geringere Viscosität als diejenigen aus mercerisierter Baumwolle derselben Herkunft.

2. Einfluß des Materials u. der Herst. auf die Viscosität von Viscoselsgg. Schon längeres Erhitzen der Baumwolle auf etwa 100°, wie es beim gewöhnlichen Trocknen geschieht, ruft Abnahme der Viscosität der daraus hergestellten Viscoselsgg. hervor. Bei gleicher Temp. verursacht verminderter Druck ein Geringerwerden der Zähfl. Kurzes Erhitzen auf höhere Temp. zerstört den inneren Aufbau noch nicht, sondern erst nach längerer Wärmebehandlung tritt eine Lockerung des Gefüges ein. — Diese Tatsachen machen es erklärlich, daß Cellulosearten gleichen Ursprungs u. von gleichen chem. Konstanten bei verschiedener Vorbehandlung ein ganz abweichendes Verh. z. B. in ihrer Reaktionsfähigkeit u. in den aus ihnen hergestellten Lsgg. zeigen. Die Viscoselsgg. aus schon einmal gel. gewesener Cellulose nähern sich in ihrer Viscosität der des W. — Während bei Anwendung 18%ig. NaOH die Alkaliaufnahme unabhängig von der Einwirkungsdauer ist, führt — im Gegensatz zu SCHWALBEs Angaben (Chemie der Cellulose, S. 168 u. 176) — allmählich die Lauge eine Abnahme der Viscosität herbei. Die B. der Alkalicellulose findet in kürzester Zeit statt; denn nur 5 Min. mit NaOH behandelte Baumwolle gab schon klar l. Viscose. Auf den Einfluß der Konz. der Lauge wird in der Technik schon Rücksicht genommen; für das Xanthogenverf. werden Laugen von 18—21% NaOH angewendet, für das Mercerisieren höher konzentrierte. — Die Mercerisationstemp. (Temp. der B. der Alkalicellulose) übt einen zweifachen Einfluß auf die Viscosität der Lsgg. aus. Je tiefer die Temp. sinkt u. gleichfalls je höher sie steigt, desto geringer wird die Viscosität; in der Mitte etwa bei 20°, erreicht sie ihr Maximum. Die Ursache für den Einfluß der höheren Temp. liegt wohl darin, daß die Baumwolle, obwohl sie ihr Aussehen kaum verändert, angegriffen (viscosimetr. Nachweis!), die Cellulose also abgebaut wird. Bei tiefer Temp. dürfte die Ursache die sein, daß mit der Quellung der Cellulose eine Zerstörung der Molekülverbände parallel zu gehen scheint. Die Viscosität ist weiter von dem Verhältnis der Komponenten der Mercerisation (Cellulose, NaOH u. $H_2O$) abhängig. Systeme, in denen W. u. NaOH das in der Praxis

angewendete Verhältnis von 50 Tln. NaOH, 150 Tln. $H_2O$ u. 100 Tln. Cellulose nicht erreichten, ergaben keine vollständige Einw. des $CS_2$. Fand die Sulfidierung dagegen beim Laugenüberschuß statt, so verlief die Rk. bis zu gewissen Grenzen vollständig, aber die Viscosität der daraus hergestellten Lsgg. nahm mit dem Zuwachs der Laugenmenge ab. Falls der Überschuß zu groß wurde, trat zuerst Rk. zwischen NaOH u. $CS_2$ ein, u. der $CS_2$ reichte dann nicht aus, um die Cellulose vollständig in Xanthogenat überzuführen.

Auch das Altern der Alkalicellulose ist abhängig von einem bestimmten Verhältnis der beteiligten Komponenten, hier in umgekehrter Weise. Der Alterungsvorgang wird durch zu viel Lauge (also durch weniger starkes Abpressen) hintangehalten, das Endprod. der Verarbeitung auf Viscose sind zähere Lsgg. als bei Alterung einer die n. Verhältnisse der Komponenten aufweisenden Fasermasse. Die Zeit wirkt hier so, daß eine längere Alterungsdauer geringere Viscosität der Lsgg. verursacht als eine kürzere. — Gegen erhöhte Temp. ist (in Bestätigung von Margosches) Alkalicellulose sehr empfindlich. Auch ein Lagern bei 10° oder 0° bewirkt eine Abnahme der Zähfl. Das Altern, d. h. die Aufspaltung der Cellulose, ist direkt abhängig von der Temp., hier tritt kein Maximum der Viscosität auf. — Belichtung von Alkalicelluloselsgg. ergibt Abnahme der Viscosität. — Die Alterung ist danach eine Rk., die aus einer Anzahl von Einzelwrkgg. zusammengesetzt wird, welche sich gegenseitig verstärken oder abschwächen u. die sich vor allem in der inneren Reibung der aus gealterten Alkalicellulosen hergestellten Lsgg. äußern.

Sulfidieren. Unterbricht man die Rk. vor der nötigen Zeit (4—6 Stdn.), so erhält man nur teilweise l. Prodd. Läßt man die sulfidierte M. länger als nötig stehen, so findet infolge der Anwesenheit des freien Alkalis Abbau u. Viscositätsverringerung der Lsgg. statt. — Der Einfluß der Temp. ist hier gesetzmäßig: Je tiefer man abkühlt, desto langsamer findet die Rk. statt. Die Viscositäten nehmen in gleicher Weise mit steigender Temp. der Sulfidierung ab. — Lösen. Bei der Lsg. des sulfidierten Prod. wird in Bestätigung früherer Angaben ermittelt, daß die Viscosität von der Konz. des in der Lsg. enthaltenen freien NaOH abhängt. — Reifen der Viscoselsg. Die Verss. führen zu folgender Formulierung des Prozesses. Der Dithiokohlensäureester der Cellulose ist eine unbeständige Verb., die, abhängig von Zeit u. Temp., hauptsächlich 2 Umsetzungen erleidet. Mit steigender Temp. wird sie immer mehr in ihre Ausgangsstoffe zerlegt, d. h. es tritt Verseifung des Esters ein, Cellulose wird zurückgebildet u. nebenbei entstehen Prodd. der Wechselwrkg. zwischen NaOH u. $CS_2$. Der zweite Vorgang, der gleichzeitig, aber unabhängig von der Verseifung stattfindet, ist die Aufspaltung der Molekülaggregate der Cellulose durch die Einw. der NaOH. Hierdurch wird Abnahme der Viscosität beim Reifen verursacht. Eine Zunahme der Zähfl. gleich nach dem Lösen findet nur dann statt, wenn nicht genügend freies NaOH vorhanden ist, um die Molekülaggregate aufzuspalten. In diesem Falle ist die verseifte Menge größer als diejenige, welche durch das Alkali zerkleinert wird. — Der Hauptfaktor für die Viscosität der Xanthogenatlsgg. ist das NaOH Dieses wirkt in jedem Falle abbauend auf die Cellulose ein u. verringert die innere Reibung der Lsgg. Aus Viscositäten bei Verss. nach genau erprobten Bedingungen kann man Rückschlüsse auf das Ausgangsmaterial u. die Vorbehandlung desselben ziehen u. ebenso ein Material prüfen, ob es für die eine oder andere Verwendungsart geeignet ist.

Anwendung viscosimetr. Messungen zur Unterscheidung von Zellstoffen. Die verschiedenen Zellstoffe (*Sulfitzellstoffe*), ungebleichte u. gebleichte Cellulose, Stapelfasercellulose gebleicht, Edelcellulose in Papierform, Natronzellstoffe aus Fichtenholz ungebleicht, gebleichter Strohstoff, ferner Baumwolle, cotonisierter Flachs u. Paulykunstseide wurden in Viscose übergeführt u. die Viscositäten gemessen. Es ergaben sich typ. Unterschiede. Die Lsgg. aus Zellstoff haben

bei weitem nicht so hohe Viscositäten wie die aus Baumwolle. (Hierin liegt wohl der Hauptgrund, daß man lange nicht in der Lage war, Holzzellstoff auf Viscosekunstseide zu verarbeiten.) Die stark gebleichten Zellstoffe von hoher Kupferzahl zeigen geringe Viscosität. Bemerkenswert ist die geringe Viscosität der Viscose aus Kunstseide. — Aus der Versuchsbeschreibung sei ein *Extraktionsapp.* (Waschapp.) für Dauerbetrieb bei Zimmertemp. hervorgehoben. (Journ. f. prakt. Ch. **106**. 266—332. 1923. Leipzig, Univ.) BLOCH.

**Gustav Durst**, *Darstellung einer Wachstuchfabrik.* (Vgl. Kunststoffe **13**. 40; C. **1923**. IV. 67.) Die Streichtechnik wird erläutert. (Kunststoffe **13**. 99—100. Konstanz.) SÜVERN.

**W. Dickson**, *Die quantitative Bestimmung von Hanf- und Holzfasern in Papierpülpe.* Vf. erörtert an Hand von Mikrophotographien die mikroskop. Merkmale beiderlei Fasern u. ihre Zählung u. Mk. an Hand dieser Merkmale. (Analyst **48**. 373—79. 1923.) RÜHLE.

**E. P. Wightman**, *Abänderung der Spence-Krauss-Herzberg-Methode für mikroskopische Prüfung von Papierstoffasern.* Eine einfache Methode zur schnellen mkr. Best. von Papierstoffasern wird beschrieben. Der Faserbrei wird mit einer weiten Pipette unter ein Mikroskop gebracht in der gleichen Verteilung wie Standardfasern. Man läßt die Fasern erst trocknen, befeuchtet sie dann wieder mit W. u. entfernt den Überschuß an Feuchtigkeit. Nach Zusatz von HERZBERGs Zinkchlorid-Jod-Reagens erfolgt die mkr. Best. (Journ. Franklin Inst. **196**. 690. 1923. EASTMAN Kodak Co.) JOSEPHY.

**André Beltzer**, *Papieranalyse.* Angaben über Vorprüfung, Feststellung der Bruch-, Dehnungs- u. Faltfestigkeit u. über Ermittlung der Bestandteile des Papiers. (Ind. chimique **10**. 298—301. 347—48. 1923.) SÜVERN.

---

**A. Nelson**, Gledstone, Großbritannien, *Mercerisieren von Baumwolle.* (Oe. P. **94199** vom 10/11. 1921, ausg. 10/9. 1923. — C. **1923**. II. 1119.) FRANZ.

**Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation**, Berlin-Treptow, *Abänderung des Verfahrens zum Schutze der tierischen Faser bei der Behandlung mit alkalischen Flüssigkeiten* nach D. R. P. 373929, dad. gek., daß man den alkal. Fll. die Bisulfitverb. des Hexamethylentetramins zusetzt. (D. R. P. **387594** Kl. 29b vom 2/6 1922, ausg. 29/12. 1923. Zus. zu D. R. P. 373929; C. 1923. IV. 68.) KAUSCH.

**Joseph Pelzer**, München, *Leimen von Papier im Stoff*, dad. gek., daß man die Harzleimmilch so weit verd. u. soviel Säure zusetzt, daß in der Lsg. das gel. Harz in maximaler Menge als saures Salz von der Formel $C_{20}H_{29}O_2Na \cdot 3\,C_{20}H_{30}O_2$ vorhanden ist. — Gegenüber dem bekannten Verf. wird eine völlig sichere Betriebsführung u. eine erhebliche Stoffersparnis erzielt. (D. R. P. **371380** Kl. 55c vom 7/6. 1922, ausg. 11/12. 1923.) KÜHLING.

**Herbert Anders**, Oker a. Harz, *Mustern fertiger Papiere und Pappen*, dad. gek., daß saugfähige (nicht oder schwach geleimte) Papiere u. Pappen dazu verwendet, vor dem Mustern gefeuchtet sowie beim Mustern zur Unterstützung ihrer eigenen Saugfähigkeit noch durch einen Sauger entlüftet werden. — 2. dad. gek., daß dem W. zum Feuchten der zu musternden Papiere oder Pappen Leimmittel zugesetzt werden. — Es wird innige Verb. der Muster mit dem Papier erreicht, ohne daß die Erhabenheit der Muster leidet. (D. R. P. **385692** Kl. 55f vom 24/6. 1922, ausg. 27/11. 1923.) KÜHLING.

**Albert Lewis Clapp**, Danvers, V. St. A., *Wasserdichtes Papier.* (Can. P. **231365** vom 7/7. 1922, ausg. 29/5. 1923. — C. **1924**. I. 265.) KÜHLING.

**Exportingenieure für Papier- und Zellstofftechnik Ges.**, Berlin, *Behandeln von Papier.* Papier wird geleimt u. der Leim gehärtet. Hierauf wird das Papier, zweckmäßig nach Behandlung mit Glycerin mit einem Ölfirnis bedeckt. Das Lei-

mungsbad kann etwas Alkali oder Säure, z. B. Milchsäure u. ein emulgierendes Mittel, z. B. Seife oder Ricinusöl enthalten. 2 oder mehr Stücke des wie vorstehend behandelten Papiers können mittels Klebmittel, zweckmäßig unter Einschaltung einer dünnen Schicht von Baumwollgewebe vereinigt werden. (**E. P. 207352** vom 25/10. 1922, ausg. 20/12. 1923.) KÜHLING.

**Bertrand S. Summers**, Port Huron, V. St. A., *Zellstoff.* (**Can. P. 230875** vom 30/11. 1922, ausg. 8/5. 1923. — C. **1923.** IV. 164.) KÜHLING.

**F. B. La Forge, C. W. Tooke, G. H. Mains** und **W. F. Clarke**, Washington, *Herstellung von Furfurol, Zellstoff und einem Klebmittel.* Pentosan enthaltende Pflanzenstoffe, z. B. Haferhülsen, werden mit W. in einem Druckgefäß zweckmäßig unter Zusatz von Säuren oder sauren Salzen auf etwa 180° erhitzt u. unter Aufrechterhaltung des Druckes dest. Das Dest. enthält Furfurol. Der Rückstand wird gefiltert. Das eingedampfte Filtrat liefert ein Klebmittel, der ungel. Teil dient zur Papierbereitung. (**E. P. 207116** vom 4/4. 1923, ausg. 13/12. 1923.) KÜHLING.

**Plauson's (Parent Co.) Ltd.**, London, u. **H. Plauson**, Hamburg, *Zellstoff aus Torf.* (**E. P. 207337** vom 18/10. 1922, ausg. 20/12. 1923. — C. **1923.** IV. 218.) KÜ.

**Zellstoff-Verwertungs-Akt.-Ges.** und **Albert Wagner**, Pirna, *Herstellung von Kunstseide nach dem Kupferoxydammoniakcelluloseverfahren*, darin bestehend, daß man ein Fällbad verwendet, das aus einer wss. Lsg. von $FeSO_4$ besteht. (**D. R. P. 385500** Kl. 29b vom 30/5. 1922, ausg. 24/11. 1923.) KAUSCH.

**Otto Faust**, Bremnitz, *Herstellung von Filmen, Bändern usw. aus Viscose*, dad. gek., daß diese im Gelzustande mechan. verarbeitet wird. Man läßt die Viscose auf einem Dorn koagulieren, spannt den Dorn ein u. dreht ab. (**D. R. P. 386957** Kl. 39b vom 13/3. 1921, ausg. 19/12. 1923.) FRANZ.

**Walter James Stevenson**, London, England, *Plastische Massen für Filme.* Man vermischt Acetylcellulose mit 10—30% eines Gemisches von gleichen Teilen Triacetin u. Triphenylphosphat; der Film ist unentflammbar. (**A. P. 1458505** vom 2/4. 1921, ausg. 12/6. 1923.) FRANZ.

**Gustav Leysieffer**, Troisdorf, *Nichtentflammbare Massen aus Cellulosederivaten.* Man vermischt die Cellulosederivv. mit $CaSO_4$ u. Phosphorsäureestern, wie Triphenylphosphat. (**F. P. 562667** vom 24/2. 1923, ausg. 16/11. 1923. **E. P. 206770** vom 22/2. 1923, ausg. 6/12. 1923.) FRANZ.

**T. Whittelsey**, Ringoes, New Jersey, V. St. A., *Kautschuk-, Celluloseester-, Harz- u. dgl. -emulsionen.* Die organ. Kolloide werden mit oder ohne Hilfe von Homogenisiervorr. mit Lösungsmm. u. nicht lösenden Fll., die mit den Lösungsmm. nicht mischbar sind, mit oder ohne Zusatz von emulgierend wirkenden Stoffen, wie Seife, Gelatine, emulgiert. Eine Lsg. von Kautschuk in Bzn., $CS_2$, Ä. Fischöl usw. wird mit W. oder Glycerin vermischt. Der Emulsion können Füllstoffe, Schwefel, Beschleuniger usw. zugesetzt werden. Eine Kautschukemulsion kann auch durch Mischen von Latex mit Seife erhalten werden. Eine Lsg. von Cellulosenitrat in Amylacetat liefert beim Schütteln mit W. u. Seife eine Emulsion von Cellulosenitrat. Die Emulsionen dienen als Klebmittel, zum Imprägnieren von Papier, Leder, Geweben usw. (**E. P. 206520** vom 6/11. 1923, Auszug veröff. 31/12. 1923. Prior. 6/11. 1922.) FRANZ.

**R. Clavel**, Basel-Augst, Schweiz, *Wollähnliche Effekte auf Celluloseacetat enthaltenden Garnen, Geweben usw.* Man behandelt das Gewebe bei erhöhter Temp. mit verd. Lsgg. organ. Säuren, Eg. $H \cdot CO_2H$, der Schutzkolloide u. Salze zugesetzt sein können. Matte Effekte erhält man durch Kochen mit Lsgg. von Seife, Ba-Salzen oder Phenolen. (**E. P. 206818** vom 19/9. 1923, Auszug veröff. 9/1. 1924. Prior. 9/11. 1922.) FRANZ.

**Österreichische Chemische Industrie Aktiengesellschaft**, Blumau, *Darstellung von Estern der Adipinsäure*, dad. gek., daß Adipinsäure mit aliphat. Alko-

holen höherer C-Zahl, z. B. mit Amyl- oder Isopropylalkohol, nach an sich bekannten Methoden verestert wird. — *Adipinsäureamylester* farblose, angenehm riechende Fl., $Kp_{742}$ 309°, $D.^{20}$ 0,945. — *Adipinsäurediisopropylester*, farblose Fl., $Kp._{742}$ 257°, $D.^{20}$ 0,977. Die Nitrocellulose gelatinierenden Ester sind für die *Herst. von Celluloid u. Films* wertvoll. Durch Zusatz zu bekannten Fettlösungsmitteln, wie $CCl_4$, Trichloräthylen, Pentachloräthan, erteilen sie außerdem letzteren ein besonders hohes Lösungsvermögen für Ölfarben- u. Lackanstriche. (**Oe. P. 92778** vom 20/6. 1921, ausg. 25/5. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

**Heinrich Gottfried Langen**, München-Gladbach, *Herstellung elastischer, lederartiger Platten oder Gegenstände* durch Auftragen von oxydiertem Leinöl, dem mineral. Füllstoffe beigemischt sind, in dünner Schicht auf Unterlagsflächen, dad. gek., daß als Füllstoff gesiebte Flugasche verwendet wird. (**D. R. P. 385942** Kl. 81 vom 23/12. 1921, ausg. 30/11. 1923.) FRANZ.

**Compagnie Générale d'Electricité**, Paris, *Herstellung von Platten mit glänzender Oberfläche aus Caseinmasse*, bei dem die Caseinmasse in Formen mit glatten u. spiegelnden Flächen gepreßt wird, dad. gek., daß die M. vor dem Pressen durch Walzen vorgeformt wird. — Man erhält ein völlig homogenes u. blasenfreies Prod., dessen Glanz auch durch die Nachbehandlung mit $CH_2O$ nicht leidet. (**D. R. P. 387317** Kl. 39a vom 27/9. 1921, ausg. 27/12. 1923. **F. P. 556054** vom 7/9. 1922, ausg. 11/7. 1923. D. Prior. 26/9. 1921.) FRANZ.

**J. Paisseau**, Courbevoie, Frankreich, *Künstliches Perlmutter*. Längliche reflektierende MM., wie Glimmer- oder Metallstücke, Gasblasen, Gebilde aus Fischschuppen u. dgl., werden in fl. oder plast. Stoffe, wie Celluloid, Acetylcellulose, Galalith, Bakelit o. dgl. eingebettet, welche allmählich erstarren, u. die MM. geformt. Durch Einführung geeigneter Stoffe kann künstliche Aderung erzeugt werden. (**E. P. 207144** vom 16/3. 1923, Auszug veröff. 16/1. 1924. Prior. 15/11. 1922.) KÜHLING.

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

**D. J. W. Kreulen**, *Anwendung der Trockenmethode Meihuizen auf feste Brennstoffe*. Beschreibung der Schnelltrockenvorr. nach MEIHUIZEN (Holl. P. 3014). Das Prinzip dieses App. besteht darin, daß in einem gegen Temperaturschwankungen geschützten, schornsteinartig ausgebildeten Doppelzylinder, der einen guten Zug verursacht u. dabei trockene Luft über konz. $H_2SO_4$ ansaugt, getrocknet wird zwecks Best. des Feuchtigkeitsgehalts. Vf. teilt Vergleichsverss. mit zwischen der Methode nach MEIHUIZEN u. der, wobei in Petrischälchen in einem gewöhnlichen Trockenschrank getrocknet wird. Es wurden 3 Kohlenproben untersucht u. zwar in der Weise, daß aus der graph. Darst. von je 5 Versuchsergebnissen (Zeit als Abszisse, %-Feuchtigkeit als Ordinate) die jeweilige Trocknungsdauer für die anschließenden Versuchsreihen ermittelt wurde. Die Versuchsergebnisse sind aus 6 Tabellen ersichtlich. Vf. hebt die nach der neuen Methode erhaltenen günstigen Resultate hervor. (Chem. Weekblad **20**. 529—32. 1923. Rotterdam.) K. WOLF.

**K. Imhoff**, *Die Reinigung des Kohlenwaschwassers*. Im Gegensatz zu der Klärung von Kohlenwaschwässern in Klärbecken hat man versucht, den Schlamm direkt durch Zentrifugieren bezw. Filtrieren zu entfernen. WOLF-Magdeburg baut ein Vakuumzellenfilter, BORSIG eine Schlammnutsche. Aussichtsreich scheint das Verf. der Elektro-Osmose-Kohleveredelungsges. in Gelsenkirchen zu sein, welche durch Flotation die Kohle von den Letten trennt. Die Madruck-Ges. stellt aus dem nassen Schlamm u. Koksgrus Briketts her, ähnlich auch die Deutsche Maschinenfabrik in Duisburg u. FREDRICH & Co. in Gelsenkirchen. (Glückauf **58**. 776—78. 1922. Essen.) FRANCKENSTEIN.

**Bernhard Piening**, *Über die Brikettierung extrahierter Braunkohle.* Zwecks Feststellung der Brikettierfähigkeit von extrahierter Braunkohle wurde einerseits die Kohle mit Lösungsmm., wie Bzl., A., Aceton, Pyridin extrahiert, andererseits wurden die sodal. Huminsäuren herausgeholt u. drittens wurden die in NaOH l. Huminstoffe entfernt. Die so extrahierten Kohlen wurden dann in einer hydraul. Presse bei einem Druck von 1500 Atm. zu Preßlingen geformt, welche Belastungsproben ausgesetzt wurden. Diese ergaben, daß im Vergleich mit unbehandelter Kohle die Entfernung des in Bzl. u. A. l. Bitumens ein festeres Brikett ergibt, daß zweitens nach Entfernung der sodal. Huminsäuren die Festigkeit der Preßlinge abnimmt u. daß drittens nach weiterer Beseitigung der in NaOH l. Huminstoffe die festesten Briketts erhalten wurden. Die Erklärung ist darin zu finden, daß in dem völlig extrahierten Material die Reste des Pflanzengewebes in stärkstem Maße angereichert sind u. durch den Druck entsprechend leicht verfilzt werden. Die Verss. ergaben weiter, daß der Wassergehalt eine sehr große Rolle spielt u. daß auch ein Gehalt von 15% für das extrahierte Material am günstigsten ist. (Braunkohle **22**. 505—11. 1923. Hannover.) Franckenstein.

**G. Franke**, *Neuere Geräte und Verfahren zur Ermittelung des Staubgehaltes im Brasen und in sonstiger Abluft von Braunkohlenbrikettfabriken.* Die Wirkungsweise des App. beruht darauf, daß aus der Brasenleitung mittels Wasser bezw. einer Luftpumpe der Brasen durch ein Schlüterfilter unter Einschaltung eine Chlorcalciumrohres gesaugt wird. Der im Brasen enthaltene Staub wird durch das Filter zurückgehalten u. kann gewogen werden. (Braunkohle **22**. 565—69. 1923. Berlin.) Franckenstein.

**J. O. Gabinsky**, *Die Wärmebilanz und Gasausbeute in Koksöfen mit Regeneratoren und Sammlern für Nebenprodukte.* Betrachtung über die Wärmebilanz u. Gasausbeute der Jenakiewschen Öfen, die sich nicht im Auszuge wiedergeben läßt. (Bulletin des Berginstituts zu Jekaterinoslaw [Rußland] **1923**. 28—32. Jekaterinoslaw [Rußland], Berginst.; Sep. v. Vf.) Sahmen.

**C. H. S. Tupholme**, *Tieftemperaturverkokung im Drehrohrofen.* Der beschriebene Drehrohrofen besteht aus einem wagerecht gelagerten Rohr, in dessen Innern ein Rührwerk der Länge nach exzentr. eingebaut ist. Das zu verkokende Material, Cannel-, Bogheadschiefer-Kohle, Schiefer muß auf ungefähr 5—6 cm Korngröße zerkleinert werden, infolgedessen muß der Koks für den Hausbrand brikettiert werden. Als Ausbeute pro 1000 kg Kokskohle werden angegeben: 0,5 cbm Gas mit 6675—8010 WE/ccm, 170 Liter Öl, 752 kg Rückstand. Andere Rohmaterialien ergeben:

| | Cannel- | Boghead- | Staub-Kohle | Schiefer |
|---|---|---|---|---|
| Öl . . . . . | 213 l | 523 l | 65 l | 256 l |
| D. des Öls . . . . | 0,9815 | 0,8712 | 1,0322 | 0,9137 |
| Rückstand . . . . | 87,58% | 31,87% | 65,57% | 48,66% |
| flücht. Best. . . . . | 9,29 „ | 5,3 „ | 2,23 „ | 3,73 „ |

(Chem. Metallurg. Engineering **29**. 752—55. 1923. London.) Franckenstein.

**M. Dolch**, *Die Erzeugung von Hüttenkoks aus nicht backenden Kohlen.* Auf Grund der Verss. von Lierg (Ztschr. f. angew. Ch. **35**. 264; C. **1922**. IV. 454) ist es nicht ausgeschlossen, daß es gelingt, ein Verf. zu finden, diese Methode auch in den Großbetrieb sowohl für nicht backende Steinkohlen wie für Braunkohlen zu übertragen. (Glückauf **58**. 772—76. 1922. Wien.) Franckenstein.

**A. Lißner**, *Über das Verhalten des Koksschwefels beim Erhitzen im Wasserstoffstrome.* Der Vf. hat gefunden, daß die schon längst bekannte Einw. von H auf Koks-S bei hohen Tempp. durch die Anwesenheit von Pt, Ni, Fe, Fe-Oxyde u. Fe-Salze, jedoch nicht von Mn erhöht wird. Koks mit 7,82% S aus S-reicher Arsa-Kohle (Carpano, Istrien) verlor bei $4^1/_2$-std. Einw. von H bei 920° 51,8%

Riebeckschen Montanwerke mit A., bezw. nach dem Vorschlag von Fischer (Red. zu Benzolen) nicht für angängig, sondern schlägt vor, die Phenolfraktion 225—265° als *Treiböle* für Dieselmotoren zu benutzen. Die höhere Fraktion 265 bis 330° kommt auch als Treiböl in Betracht, muß aber entparaffiniert werden. Das Schwelgas hatte einen unteren Heizwert von 3836 WE. Die braunschwarze Zangtaler Kohle ergab mit 130 cbm je t wasserfreie Kohle die höchste Ausbeute an Gas. Der $H_2S$-Gehalt hierbei betrug 5,85 Vol.-%. Vf. bespricht dann noch das Verhältnis von S u. N in der Kohle u. in den einzelnen Prodd. (Braunkohle **21**. 509—15. 1922. Graz.) Franckenstein.

**Julius Weiss** und **Hermann Becker**, *Die Verwendung der Rheinischen Rohbraunkohle in der Industrie.* Vff. besprechen den Trockendienst, die Verfeuerung der Kohle auf dem Rost, die Ent- u. Vergasung u. die Brikettierung. (Chaleur et Ind. **4**. 615—21. 1923. Köln.) Franckenstein.

**K. Dümmler**, *Zur Frage der Braunkohlentrocknung.* Vf. macht darauf aufmerksam, daß in der Braunkohle sich häufig KW-stoffe befinden, die schon bei niedrigerer Temp. als der in den Trockenanlagen herrschenden entweichen, er schlägt daher Trockenanlagen vor, die mit niederer Temp arbeiten u. bei denen die für die Feuerung wichtigen leicht flüchtigen KW-stoffe nicht unbenutzt verloren gehen. Als Beispiele derartiger Anlagen erwähnt er einen Schachtofen, in dem das Gut von oben nach unten herabrieselt, u. andererseits einen Kanalofen, in dem das Trockengut auf einem Transportbande bewegt wird. (Braunkohle **22**. 497—500. 1923. Berlin.) Franckenstein.

**Alfred Faber**, *Frankreichs Betriebsstoffsorgen und seine Braunkohle.* Es wird beabsichtigt, die vorhandenen Bodenschätze an Braunkohle u. Torf in Hinsicht Verschwelung u. Gewinnung von Ölen zu verwerten. Es sollen viele französ. Braunkohlen 12% Teer bei einem Heizwert von 6000 WE. ergeben. Für die Verschwelungsverss. hat man sich für den *Salerni*-Ofen entschieden, welcher aus einer liegenden drehbaren Retorte mit einem Rührwerk besteht. Zurzeit sind zwei Versuchsanlagen in *Aubervillers* u. in *Mailhac* (Dep. Aube) in Betrieb. Die Braunkohlenteere zeichnen sich durch sehr großen Paraffingehalt aus. (Braunkohle **22**. 250—52. 1923. Leipzig.) Franckenstein.

**H. Winter**, *Der Torf und seine Verwendung.* Zusammenfassende Abhandlung. (Glückauf **58**. 1057—1062. 1922. Bochum.) Franckenstein.

**Charles F. Mabery**, *Die schmierenden und asphaltartigen Kohlenwasserstoffe im Petroleum.* Die genannten KW.-stoffe lassen sich nicht durch fraktionierte Dest. gewinnen, da sie bei den dazu nötigen hohen Tempp. sich zers. Vf. arbeitet deshalb wie folgt: Rohöl bei 30 mm Druck bis zu 300° abdest., Rückstand in Ä. gel. u. mit A. bis zur flockigen Trübung (Paraffin) versetzen, auf 0° abkühlen u. filtrieren, dann auf —20° abkühlen u. wieder filtrieren, wodurch fast alles Paraffin entfernt wird. Paraffinfreien Rückstand verschiedentlich mit A + Ä. auskochen u. dadurch in verschiedene Fraktionen zerlegen, welche für sich untersucht werden. Näheres im Original. Die so erhaltenen Werte für die verschiedensten Petroleumsorten sind tabellarisch mitgeteilt. (Ind. and Engin. Chem. **15**. 1233—34. 1923. **16**. 207. Cleveland [Ohio].) Grimme.

**Gottfried Schneiders**, *Abbau und Aufbereitung von Ölsanden.* Bei Zechenbetrieb auf Öl enthält der nach Abgabe vom Sickeröl freie Sand meist noch ca. 10 Gewichts-% Öl, welches infolge der Adhäsion zwischen Öl u. Sand ohne weiteres nicht zu entfernen ist. Bei Behandlung des Ölsandes mit h. W. entläßt der Sand sein Öl, welches mit dem W. eine Emulsion bildet, die sich nach einiger Zeit der Ruhe trennt. Diese Erscheinung ist an eine bestimmte Temp. des W. gebunden, welche bei *Pechelbronner* Ölen bei ca. 70° liegt. Bei nicht allzu festen Ölsanden wird nun das ca. 80° h. W. gegen das Mineral geschleudert, wodurch einerseits

der Sand abgebaut wird u. andererseits jedes Sandkorn mit dem W. in Berührung kommt u. so das es umgebende Öl abgibt. Nach Entfernung der Emulsion wird der Sand wieder zum Spülversatz benutzt, so daß der ganze Entölungsvorgang sich unter Tage vollzieht. In dieser Aufbereitungsmethode liegen große Vorteile gegenüber den Verff. der Schieferentgasung in Generatoren oder Schwelöfen. (Petroleum 19. 1059—61. 1923. Berlin-Lichterfelde.) FRANCKENSTEIN.

**H. W. Wollenweber**, *Beiträge zur Pflanzen- und Holzschutzmittelforschung. I. Vorprüfungen der Wirkung chemischer Schutzstoffe in Reisbreinährböden gegen Schadpilze.* Für die Vorprüfung in W. l. Chemikalien auf ihre Giftwrkg. gegenüber Schadpilzen hat sich *Reisbreinährboden* den bisher verwendeten Nährböden überlegen gezeigt. Die Resultate der Verss. mit $Hg(NC)_2$, $HgCl_2$, $AgNO_3$, $CuSO_4$, NaF, $As_2O_3$, $C_6H_3(NO_2)_2OH$, Dinitrophenolanilin u. $C_6H_3(NO_2)_2ONa$ auf Polyporus sulphureus, Coniophora cerebella, Merulius lacrimans, Hypochnus (Rhizoctonia] solani, Verticillium albo-atrum u. Gibberella Saubinetii sind tabellarisch im Original zusammengestellt. Überraschend ist die verschiedene Wrkg. der Chemikalien gegenüber den verschiedenen Pilzgruppen. (Angew. Botanik 4. 273—79. 1922.) RAMMSTEDT.

**P. Niemann**, *Grubenholzzerstörer und Holztränkung im mitteldeutschen Braunkohlenbergbau.* Die gefährlichsten Feinde des Grubenholzes sind Vertreter der *Kryptogamen.* Hinreichende Feuchtigkeit, günstige Temp. u. ein günstiger Nährboden sind die Bedingungen für ein schnelles Wachstum der Pilze. Die meisten sind an eine bestimmte Holzart gebunden. Man unterscheidet *Stamm-, Lager- u. Grubenfäule.* Die Grubenfäule unterteilt man in *Destruktionsfäule* — die Fäulnis pflanzt sich in dem Stamme durch enzymat. Infektion von seiten der Erreger fort — u. *Korrosionsfäule,* bei der nur die von den Hyphen unmittelbar in Angriff genommenen Holzteile zerstört werden. Der Kampf gegen die Fäule besteht am besten in Abwehrmaßnahmen, die teils mechan., teils chem. Natur sind. Das *Trockenhalten* des Holzes ist das wirksamste Mittel. Vf. gibt eine Zusammenstellung der wichtigsten Schädlinge aus der Klasse der Pilze u. führt auch einige Insekten an, die als Holzzerstörer in Frage kommen. Als chem. *Imprägnierungsmittel* werden genannt Lsgg. von Sublimat, $As_2O_3$, NaCl, $ZnCl_2$, $FeSO_4$, Kieselfluornatrium u. NaF, außerdem Carbolineum, Kreosotöl, Kreosotnatron, Fresol usw. Tränkungsmittel mit NaF sind Glückauf-Salz, Basilit u. Malenit. Sublimat steht in seiner Wrkg. an erster Stelle (Verwendung wegen Vergiftungsgefahr bedenklich). An zweiter Stelle stehen die Fluorsalze. NaCl schützt auch vor niederen Saprophyten, muß aber in großen Mengen angewandt werden, wodurch die Struktur des Holzes leidet, außerdem wird es leicht ausgewaschen. $As_2O_3$ allein wird von einer gewissen Sorte Pilze unter B. von $AsH_3$ zers. Andere Pilze zers. Teeröle u. geben dann höher organisierten Pilzen Gelegenheit sich festzusetzen. Außerdem sind mit Teeröl getränkte Hölzer feuergefährlich u. wirken insofern lästig, als das Öl verdunstet. Wohl aber werden Schwellen damit getränkt. Vf. empfiehlt bei erkrankten Hölzern das Abschaben der Angriffsstellen, aber vor der Reife. Es folgt dann noch eine Angabe über die vorzunehmenden Laboratoriumsarbeiten. (Braunkohle 22. 241—50. 1923. Weban.) FRANCKENSTEIN.

**G. J. Ritter**, *Die Chemie des Holzes. VII. Das Verhältnis zwischen Methoxyl und Lignin im Holz.* (VI. Mitt. vgl. RITTER u. FLECK, Ind. and Engin. Chem. 15. 1055; C. 1924. I. 116.) Vf. hat in verschiedenen Weich- und Harthölzern den Gehalt an Methoxyl und Lignin bestimmt und die Werte in Tabellen mitgeteilt. Durch alkal. Hydrolyse bei höherem Drucke wird das Methoxyl bis zu 60% in Methylalkohol übergeführt. Diese Menge entspricht in etwa dem Methoxylgehalte des flüchtigen Rohprod. der zers. Dest. (Ind. and Engin. Chem. 15. 1264—68. 1923. Madison [Wisc.].) GRIMME.

**Helbig**, *Die Braunkohlenstaubfeuerung.* Nach einer Vorbesprechung über das Trocknen u. Mahlen von Braunkohle wird die *Delbag-Druckfeuerung* für Staubkohle beschrieben. Die Verbrennungsluft wird nicht mit dem Kohlenstaub primär bezw. sekundär eingeblasen, sondern wird durch das poröse Mauerwerk der Brennkammer hindurchgedrückt. Auf diese Art wird eine sehr hohe Verbrennungstemp. u. dadurch eine höhere Ausnutzung des Brennstoffes erzielt. (Braunkohle **22**. 589—95. 1923. Berlin.) FRANCKENSTEIN.

**Wa. Ostwald**, *Benzolol.* Benzolol ist der Name für einen neuen *Kraftstoff*; er besteht zur Hauptsache aus Bzl. mit einem Zusatz von Gasöl u. bisher nicht angegebenen Stoffen, mischt sich mit Bzl. u. Bzn., hat D. 0,87 u. besitzt den Heizwert des Bzl. Bei gut w. Motor steigt die Motorleistung über die von Bzn. u. Bzl. Die Verbrennung im Motor ist sehr gut. (Auto-Technik **12**. Nr. 21/22. 9. 1923. Bremen-Sebaldsbrück.) FRANCKENSTEIN.

**A. C. Fieldner**, *Verbrennbarkeit von Koks.* Bedingungen für einen guten *Hochofenkoks* sind: 1. genügende mechan. Festigkeit, um im Ofen jeglichen Abrieb zu vermeiden, 2. wenig Asche, 3. gleichmäßige Größe, 4. Widerstandsfähigkeit gegenüber der oxydierenden Wrkg. der $CO_2$ in den Ofengasen, 5. muß schnell an den Düsen verbrennen. Die Vorkehrungen zur Best. der Festigkeit werden beschrieben. Zur *Best. der Verbrennlichkeit* ist ein Hochofenmodell von KREISINGER, OVITZ u. AUGUSTINE angefertigt, in dem der Koks unter den verschiedensten Bedingungen verbrannt werden kann. Ein zweiter App. dient zur Feststellung des Verh. des Kokses in $CO_2$ bei 1000°. (Chem. Metallurg. Engineering **29**. 1052—57. 1923. Pittsburgh.) FRANCKENSTEIN.

**A. Schmolke**, *Volumetrische Bestimmung des wirklichen und des scheinbaren spezifischen Gewichtes von Koks.* Zur Best. der D. von Koks ist es nötig, den Porenraum zu bestimmen. Vf. läßt auf den Koks so lange ein Gas einwirken, das schwerer als Luft ist, bis sämtliche Luft verdrängt ist. Diese wird aufgefangen u. gemessen. (Glückauf **58**. 977—80. 1922. Breslau.) FRANCKENSTEIN.

**J. O. Gabinsky**, *Über die Verkokungswärme.* Nachweis von Fehlern in der Berechnung der Verkokungswärme von D. S. CHAMBERLAIN u. E. W. MC GOVERN (Gas Age-Record; Chem. Metallurg. Engineering **28**. 460 [1923]). Verkokungswärme von 1 kg *Kohle* ist nicht = 462,5 cal, sondern prakt. gleich Null. Auszug aus einer schon früher veröffentlichten Neuberechnung der Verss. von CONSTAM u. KOLBE (Journ. f. Gasbeleuchtung **51**. 669. 693; C. **1908**. II. 992), die auch eine Verkokungswärme gleich Null ergab. (Bulletin des Berginstituts zu Jekaterinoslaw [Rußland] **1923**. 23—28. Jekaterinoslaw [Rußland], Berginst.; Sep. v. Vf.) SAHMEN.

**F. H. Rhodes** und **E. B. Mc Connell**, *Der Dampfdruck von Gasolin- und Leichtpetroleumnaphtha.* Ein prakt. App. zur Dampfdruckbest. wird an einer Figur beschrieben. Genaue Verss. ergaben, daß Ggw. von Luft im Gasgemische zu beträchtlichen Fehlern führt. Genaue Werte werden nur mit luftfreiem Material erhalten. Des weiteren konnte nachgewiesen werden, daß mit dem Sinken der D. u. der Destillationstemp. der Dampfdruck steigt. (Ind. and Engin. Chem. **15**. 1273—75. 1923. Ithaca [N. Y.]). GRIMME.

**Hans von der Heyden** und **Kurt Typke**, *Einiges über die Untersuchung von Automobilzylinderölen.* Vff. geben die für Automobilzylinderöle geltenden Grenzzahlen betr. D., Viscosität, Flammpunkt, Stockpunkt, Asphalt, SZ., VZ. u. Achengehalt an u. weisen besonders auf die Schädlichkeit seifenhaltiger Öle hin. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. **20**. 407. 463. 1923. Berlin-Oberschöneweide. Sep. v. Vff.) FRANCKENSTEIN.

**Kurt Typke**, *Schmieröle aus Braunkohlenteer und ihre Prüfung.* Bei der Verwendung von Schmierölen aus Braunkohlenteerölen an Stelle von Erdölprodd. ist

Vorsicht geboten. Es werden die Prüfungsmethoden angegeben. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. **20**. 502. 1923. Berlin-Karlshorst. Sep. v. Vf.) FRANCKENSTEIN.

---

**Peter Jung**, Berlin-Neukölln, *Briketts*. Bituminöse Stoffe werden bis zur Kolloidität zerkleinert, mit zu verkokenden, ebenfalls zerkleinerten Stoffen, einem Flußmittel u. gegebenenfalls teerigen MM. innig gemischt, zu Briketts gepreßt u. diese verkokt. (**Can P. 231199** vom 9/8. 1922, ausg. 22/5. 1923.) KÜHLING.

**Alexander Heuffel**, Budapest, *Kondensieren von Teer beliebiger Herkunft* zur Darstellung eines festen, wetterbeständigen Prod., dad. dek., daß zum Teer $ZnCl_2$ zugefügt u. das Gemenge gekocht wird. — Das Prod. ist als Straßenbaumaterial oder als Bindemittel verwendbar. (**D. R. P. 358626** Kl. 22h vom 25/6. 1920, ausg. 12/9. 1922.) FRANZ.

**Wilhelm Schnitker** und **Karl Vogt jun.**, Osnabrück, *Acetylenentwickler*, bei welchem die Gasentw. durch Kippen einer durch einen Leitschacht eingeführten Patrone erfolgt, dad. gek., daß das unter W. befindliche Ende des Leitschachtes bogenförmig ausgebildet ist. — Es wird die bei bekannten Vorr. dieser Art erforderliche Führungsschiene am Leitschacht oder eine besondere Aufhängungsvorr. zum Kippen der Patrone erspart. (**D. R. P. 385885** Kl. 26b vom 30/5. 1922, ausg. 14/12. 1923.) KÜHLING.

**Halver R. Straight**, Add, Iowa, *Gewinnung von Ölen aus Ölschiefer*. Der Ölschiefer wird auf einem endlosen Förderband stetig durch einen Heizraum geführt, in dem er durch durch stufenweises höheres Erhitzen zuerst von den leicht flüchtigen u. dann von den schweren flüchtigen Anteilen, die getrennt aufgefangen werden können, befreit wird. Am Ende des Heizraums fällt der Ölschiefer in ein drehbares zylindr. Gefäß, in das ein Gemisch von Luft u. überhitztem Dampf eingeblasen wird, hier entweichen die hochsd. Anteile. (**A. P. 1441542** vom 31/7. 1918, ausg. 9/1. 1923.) FRANZ.

**John C. Black**, Destrehan, Louisiana, und **James W. Weir**, Fillmore, California, *Spalten von Kohlenwasserstoffen*. Die aus der Destillierblase entweichenden, von den hochsd. Anteilen befreiten Dämpfe werden in eine Waschkammer geleitet, in der durch Waschen mit KW-stoffen, die einen gleichen Kp. besitzen, Anteile aus den Dämpfen abgeschieden werden. Die leichten Anteile werden besonders kondensiert. (**A. P. 1447118** vom 20/6. 1922, ausg. 27/2. 1923.) FRANZ.

**„Metan" Spólka z ograniczona opd.**, **I. Mościcki** und **K. Kling**, Lemberg, *Trennen von Wasser oder wässerigen Salzlösungen aus Erdöl- oder anderen Ölemulsionen*. (**Oe. P. 93330** vom 30/3. 1918, ausg. 25/6. 1923. — **C. 1922.** IV. 281.) FRANZ.

**Hugh Logie Allan**, Ayr, Schottl., *Vorrichtung zur Fraktionierung von Rohölen*, bei welcher die Öldämpfe durch eine Reihe Kondensatoren von bestimmter Temp. hindurchgeführt werden, dad. gek., daß die je aus einem beheizbaren Behälter bestehenden Kondensatoren hintereinander durch auf- u. absteigende gekühlte Rohre miteinander verbunden sind, die vom Dampfraum oberhalb des Flüssigkeitsspiegels ausgehen u. einmünden u. die Behälter auf eine solche Temp. gebracht werden, daß eine Abkühlung der eintretenden Dämpfe nicht stattfindet, wohl aber die Öldämpfe von höherem Kp. in den Rohren kondensiert werden u. nach den Behältern zufließen, während die Öldämpfe von niederem Kp. durch die Behälter hindurchströmen. (**D. R. P. 385759** Kl. 23b vom 4/11. 1919, ausg. 29/11. 1923. E. Prior. 10/4. 1917. **Oe. P. 94302** vom 30/12. 1919, ausg. 25/9. 1923. E. Prior. 10/4. 1917.) FRANZ.

**John P. Persch**, Houston, Texas, und **Brainard Tolles**, Hobokus, New Jersey, *Erhöhung der Fließbarkeit von hochviscosen, schweren Kohlenwasserstoffen*. Das Öl wird in einem zylindr. Gefäß unter Druck mit Luft gemischt, das erhaltene Luft-

ölgemisch läßt sich leicht durch Röhren pumpen. (A. P. 1454485 vom 10/2. 1921, ausg. 8/5. 1923.) FRANZ.

**Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation**, Berlin-Treptow, *Brennstoff für Explosionsmotoren.* (Oe. P. 93790 vom 16/6. 1921, ausg. 25/7. 1923. D. Prior. 20/9. 1920. Zus. zu Oe. P. 89938; C. 1923. II. 1164. — C. 1924. I. 274. [RIEDEL].) FRZ.

## XXI. Leder; Gerbstoffe.

**G. W. Schultz**, *Eine Untersuchung über die Vorgänge bei der Gerbstoffanalyse.* I. Zur Aufklärung der Vorgänge bei der Entgerbung bezw. Nichtgerbstoffbest. wurden Lsgg. (200 ccm) von reinstem Tannin in 7 Konzz. (0,1072, 0,2384, 0,3804, 0,5208, 0,6672, 0,9420, 2,3004 g in 100 ccm) mit 12 g lufttrockenem bezw. einer entsprechenden Menge ausgewaschenem feuchten Hautpulver 1 Stde. geschüttelt, über Nacht stehen gelassen, dann noch 1 Stde. geschüttelt, filtriert und im Filtrat Trockenrückstand, Gehalt an Mineralstoffen, N und Hautsubstanz bestimmt, sowie die Rk. gegen $FeCl_3$-Lsg. und Gelatinelsg. festgestellt. Ferner wurde das Verh. des nach der Entgerbung erhaltenen Hautpulvers beim Auswaschen mit W. untersucht u. in der erhaltenen Lsg. Trockenrückstand sowie Gehalt an Gerbstoff u. N. bezw. Hautsubstanz bestimmt. Außerdem wurden blinde Verss. mit dest. W. ausgeführt. Bei den Verss. mit trocknem Hautpulver war der Trockenrückstand am höchsten bei dem blinden Vers., dann folgten Konz. 1, Konz. 2 u. dann mit prakt. konstantem Trockenrückstand Konzz. 3—7. Der gefundene scheinbare Gerbstoffgeh. stieg mit Erhöhung der Konz. von 17,4% auf 97,8%. Der Geh. des Filtrats an N. bezw. Hautsubstanz war ebenfalls beim blinden Vers. am größten, nahm dann bis Konz. 3 bedeutend ab u. blieb bei den folgenden Konzz. prakt. konstant. Mit Gelatinelsg. wurde in keinem Fall eine Rk. erhalten, mit $FeCl_3$ eine schwache, nur bei Konz. 7 eine starke Färbung. Das nach der Entgerbung erhaltene Hautpulver wurde beim Auswaschen mit W. hydrolisiert u. zwar mit Erhöhung der Konz. in verhältnismäßig abnehmendem Maße. Bei Verwendung des ausgewaschenen feuchten Hautpulvers wurde der scheinbare Gerbstoffgehalt zwischen 96,9 u. 99,4% gefunden. Das Filtrat enthielt wesentlich weniger Trockensubstanz u. N bezw. Hautsubstanz als beim trocknen Hautpulver u. verhielt sich gegenüber Gelatinelsg. u. $FeCl_3$ wie bei letzterem. Das Verh. des nach der Entgerbung erhaltenen Hautpulvers beim Auswaschen mit W. war ähnlich wie beim trocknen Hautpulver. Aus den Ergebnissen wird geschlossen, daß der Gerbstoff aus Lsgg. von reinem Tannin mit steigender Konz. in zunehmendem Maße vom Hautpulver aufgenommen wird, jedoch erst bei unendlicher Konz. völlig entfernt würde, u. berechnet, daß die Konstante 1/n in der Freundlichschen Adsorptionsformel bei der Adsorption von reinstem Tannin durch ausgewaschenes feuchtes Hautpulver 1,38 beträgt. Dieser Wert ist dreimal größer als der von VON SCHROEDER gefundene, der Unterschied wird auf Verunreinigungen der Handelserzeugnisse zurückgeführt. (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. 18. 524—532. 1923.) LAUFFMANN.

**L. E. Stacy**, *Eine Angelegenheit betreffend das Filtrierpapier.* Erörterungen nach dem Bericht der Kommission 1922 auf der Versammlung amerikan. Lederchemiker im Juni 1923. STACY betont die Wichtigkeit der Frage, welches Papier zur *Filtration der Gerbstofflsgg.* am meisten geeignet ist, u. teilt mit, daß Unterss. in dieser Richtung begonnen wurden, daß diese jedoch großen Schwierigkeiten begegnen. REED meint, daß zunächst anderen Umständen, besonders dem $P_H$-Wert der Gerbstofflsg. die Aufmerksamkeit zugewendet werden, müßte u. macht darauf aufmerksam, daß der $P_H$-Wert des dest. W. verschieden sein kann u. daß dadurch der $P_H$-Wert der Gerbstofflsg. u. damit das Unlösliche beeinflußt werden könnte. JEROME ALEXANDER führt die Verschiedenheiten im $P_H$-Wert des dest. W. auf dessen wechselnden Gehalt an $CO_2$ zurück u. glaubt, daß dieser Einfluß beim

Kochen des dest. W. durch Entfernung der $CO_2$ ausgeschaltet werden kann. (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. **18**. 533—35. 1923.) LAUFFMANN.

**H. C. Reed**, *Vergleichende Gerbstoffuntersuchung.* Es handelt sich um die nach dem Bericht der Kommission 1922 auf der Versammlung amerikan. Lederchemiker 1923 stattgefundene Besprechung zur Gerbstoffunters. Es wird vom Vf. festgestellt, daß die Übereinstimmung der Ergebnisse der letzten vergleichenden Gerbstoffunterss. bemerkenswert gut u. sicherlich besser wie vor einer Anzahl von Jahren war. Es wird ferner erörtert, ob die schnelle oder langsame Abkühlung der Gerbstofflsgg. vorzuziehen ist u. welchen Einfluß das Filtrierpapier u. das als Hilfsmittel verwendete Kaolin auf die Ergebnisse haben kann. (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. **18**. 535—37. 1923.) LAUFFMANN.

**T Blackadder**, *Synthetische Gerbstoffe.* Allgemeine Erörterungen über die Bedeutung, Unters. u. Bewertung künstlicher Gerbstoffe nach dem Bericht der Kommission für 1922 auf der Versammlung amerikan. Lederchemiker 1923. (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. **18**. 537—41. 1923.) LAUFFMANN.

## XXIV. Photographie.

**Oswald Oglethorpe Hayward**, London, *Photochemisches Verfahren.* Zwecks Herst. von Druckformen für direkten oder indirekten Druck, besonders nach lichtundurchlässigen Vorlagen, wird ein Träger (Platte oder Film) mit einer aus einem Gemisch von Gummi, Gelatine oder Fischleim, u. $Fe(CN)_6K_3$ sowie einem anderen Fe-Salz bestehenden, lichtempfindlichen Schicht belegt. Zweckmäßig bringt man auf den Träger zunächst eine durchsichtige Schicht, indem man ihn mit einer mit Bzn. verd. Lsg. von Kautschuk u. Wachs in $C_2HCl_3$ übergießt, nach Verdunsten des Lösungsm. den Rückstand mit Kollodiumlsg. bedeckt u. auf die getrocknete Schicht eine mit $Fe(CN)_6K_3$, Eisenoxydammoncitrat u. $FeCl_3$ versetzte wss. Lsg. von Gelatine, Gummi oder Fischleim aufbringt. Nach dem Kopieren wird mit einem Bad gebeizt, welches mit Tannin versetzte $FeCl_3$-Lsg. enthält, u. mit Methylviolett gefärbt. (**Schwz. P. 100214** vom 27/9. 1921, ausg. 2/7. 1923.) KÜHLING.

**Oswald Oglethorpe Hayward**, London, *Photochemisches Verfahren zur Herstellung von Druckformen besonders nach lichtundurchlässigen Vorlagen.* Die lichtempfindliche Schicht wird nicht unmittelbar auf den Träger aufgebracht, sondern auf einer abziehbaren Haut, die zwischen ihr u. dem Träger angeordnet u. zweckmäßig in der Art hergestellt wird, daß der Träger mit einer mit Bzn. verd. Lsg. von Kautschuk in $CHCl_3$ übergossen u. der Rückstand mit einer Kollodiumschicht überzogen wird. Nach dem Belichten, Entwickeln u. Färben wird dann die lichtempfindliche Schicht mit einer Schutzschicht überzogen, z. B. durch Übergießen mit einer Wasserglas u. Tannin enthaltenden Leimlsg. u. weiterem Aufbringen von Kautschuk u. Kollodium. (**Schwz. P. 100488** vom 8/9. 1921, ausg. 1/8. 1923.) KÜHLING.

**Société Cuenin & Co.** (**Exerçant sous l'Enseigne Commerciale „Gilbert René"**), Frankreich, *Dreifarbenphotographie.* In einer Kammer ist dem Objektiv gegenüber eine lichtempfindliche Platte u. zwischen beiden eine im Winkel von 45° zur Strahlenrichtung geneigte u. mit einem z. B rotorange gefärbten Lack überzogene Glasplatte angeordnet, durch welche ein Teil der durch das Objektiv einfallenden Strahlen hindurchgeht u. die Platte beeinflußt. Ein anderer Teil der Strahlen wird abgelenkt u. stößt auf eine zweite, zu ihrer jetzigen Richtung wieder um 45° geneigte u. mit einem anders, z. B. grün gefärbten Lack überzogene Glasplatte. Hinter dieser u. in der Richtung der von ihr abgelenkten Lichtstrahlen sind zwei weitere lichtempfindliche Platten angeordnet, welche von den durch die gefärbte Platte hindurchgegangenen bezw. von ihr abgelenkten Strahlen beeinflußt

werden. Die Platten werden dann entwickelt u. die von nicht filtrierten Strahlen erregte auf Bromsilberpapier kopiert u. das Bild gefärbt. Die beiden anderen Platten werden in einer Einspannvorr. genau zur Deckung gebracht u. zweckmäßig auf einen zwischen ihnen angeordneten Film mit zwei lichtempfindlichen Schichten kopiert, die Kopien gefärbt u. auf dem Papierbild befestigt. (**F. P. 560438** vom 27/12. 1922, ausg. 4/10. 1923.) KÜHLING.

**Henry Sonnenberg**, Amsterdam, *Schutz photographischer Trockenplatten gegen Entwertung durch Altern*, dad. gek., daß ein fl., halbfl. oder knetbar aufzutragender, später erhärtender u. leicht wieder zu entfernender, luftdicht abschließender Stoff in opt. Berührung mit den Schnitträndern aufeinanderliegender photograph. Trockenplatten aufgetragen wird. — Zwecks leichten Abziehens des Firnisses kann eine Reißschnur unter ihn eingebettet werden. Die Haltbarkeit der Platten soll unbegrenzt sein (**D. R. P. 383511** Kl. 57c vom 24/10. 1922, ausg. 13/10. 1923.) KÜ.

**M. de'Sparati**, Turin, *Photographische Filme.* Man überzieht die Rückseite eines Films mit einem Lack, der aus einem Gemisch von einer Celluloidlsg. in Amylacetat und Aceton und einer Lsg. von Sandarak und Dammar in A. und Bzl. besteht. Man erhält eine matte Oberfläche. Der Lsg. kann ein die B. von Lichtflecken verhütendes Mittel, wie Aurantia, zugesetzt werden. (**E. P. 205828** vom 22/10. 1923, Auszug veröff. 12/12. 1923. Prior. 20/10. 1922.) FRANZ.

**Kalman Warga**, übert. an: **Pyrocolor Corp.**, New York, *Farbige Filme.* Es werden gleichzeitig ein Rot-, ein Blau- u. ein Schwarzweißnegativ auf Filmstreifen aufgenommen u. diese kopiert. Das erhaltene Schwarzweißpositiv wird gelb gefärbt. Dann werden dünne Al-Streifen in der Art von Kinematographenfilmen gelocht, einseitig mit Gelatine belegt u. die Gelatineschicht mit $K_2Cr_2O_7$ sensibilisiert. Diese Streifen werden unter dem Rot- bezw. Blaupositiv belichtet, mit W. ausgewaschen, getrocknet u. dann mit einer rasch trocknenden Ölfarbe behandelt, welche nur an den Teilen haftet, von denen das $K_2Cr_2O_7$ nicht weggewaschen ist. Mittels dieser Erzeugnisse werden mit Hilfe wss.-alkoh. Lsgg. geeigneter Anilinfarbstoffe Abdrucke auf das gelb gefärbte Schwarzweißpositiv gemacht. (**A. P. 1420673** vom 22/9. 1921, ausg. 27/6. 1922.) KÜHLING.

**Rheinisch-Westfälische Sprengstoff Actien-Gesellschaft**, Köln, *Kopierfolien.* Aus Acetylcellulose (Cellon) o. dgl. bestehende Folien werden mit einer schnell trocknenden schwachen Lsg. von Gelatine (Chromatgelatine) überzogen, oder mit Essigsäureanhydrid, Aceton oder einem Gemenge dieser Verbb. abgerieben u. dann getrocknet oder zwischen gerauhten u. erwärmten Metallplatten gepreßt. (**Dän. P. 32076** vom 18/10. 1921 u. **Dän. P. 32077** [Zus.-Pat.] vom 6/12. 1921, ausg. 27/7. 1923.) KÜHLING.

**Bruno Thomas**, Wien, *Rückgewinnung der Edelmetalle aus photographischen Fixierbädern.* (**D. R. P. 385477** Kl. 12n vom 20/10. 1921, ausg. 11/12. 1923. Oe. Prior. 7/12. 1920. — **C. 1923. II. 1268.**) KAUSCH.

**Kalle & Co. Akt.-Ges.**, Biebrich a. Rh., *Herstellung von Diazotypien* nach Pat. 376385, 1. dad. gek., daß man die unter der Vorlage belichtete, lichtempfindliche Schicht nach Entfernung der Vorlage noch kurze Zeit frei belichtet u. sie dann ins Dunkle bringt. — 2. dad. gek., daß man die Entstehung des Bildes durch gasförmiges Alkali beschleunigt. — Alle Entwicklungs- u. Fixierungsfll. sowie jegliches Tönen ist überflüssig; Bilder mit bester Deckung entstehen, weil mangels Verwendung von Bädern ein Wegwaschen von Farbstoff nicht erfolgen kann. (**D. R. P. 383510** Kl. 57b vom 31/7. 1921, ausg. 13/10. 1923. Zus. zu **D. R. P. 376385**; **C. 1923. IV. 312**; früheres Zus.-Pat. **381551**; **C. 1923. IV. 996.**) KÜHLING.

---

Schluß der Redaktion: den 4. Februar 1924.